

**Veränderung der Verbundfestigkeit von Hart/Weich-Verbunden
und die mechanischen Eigenschaften von thermoplastischen Elastomeren
durch eine Elektronenbestrahlung**

Vom Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Martin Metten

aus Arnsberg-Neheim-Hüsten

Berichterstatlerin:	Prof. Dr.-Ing. C. Berger
Mitberichterstatler:	Prof. Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	28. Januar 2002
Tag der mündlichen Prüfung	8. Mai 2002

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Kunststoff-Institut (DKI) an der Technischen Universität Darmstadt (TUD) in den Jahren 1996 bis 2001. In dieser Zeit war die Untersuchung der Strahlungseinflüsse auf die Polymere und die Veränderung der Verbundeigenschaften von Hart/Weich-Verbunden ein Teil meiner wissenschaftlichen Aufgabe.

An dieser Stelle möchte ich Frau Prof. Dr.-Ing. C. Berger sowie Herrn Prof. Dr. M. Rehahn für das entgegengebrachte Interesse und die Übernahme der Berichterstattung danken. Ebenso gilt mein Dank den Herrn Dr.-Ing. M. Bastian und Dr.-Ing. H. Waller für die konstruktive Kritik und die unermüdliche Durchsicht des Skriptes.

Des Weiteren danke ich den Mitarbeitern und studentischen Hilfskräften des DKI für die Unterstützung und Ihr Engagement bei der Durchführung dieser Arbeit. Dabei sind besonders meine Kollegen R. Damko und Dr.-Ing. M. Schmücker für die Ratschläge, Hilfestellungen und Informationen hervorzuheben.

Weiteren Dank gebührt der Firma Beta-Gamma-Service und ihren Mitarbeitern für die Unterstützung bzw. Durchführung der Bestrahlung meiner Probekörper. Dabei möchte ich besonders Herrn N. Simon für die tatkräftige und schnelle Bearbeitung meiner Wünsche sowie der ausführlichen Informationen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danken.

Diese Arbeit liegt ein Forschungsprojekt zugrunde, das aus Mitteln der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) „Otto von Guericke“ e.V. gefördert wurde.

Darmstadt, im Januar 2002

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln verfasst wurde.

Darmstadt, den 28. Januar 2002

Martin Metten

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen.....	v
1. Einleitung.....	1
1.1. Einführung	1
1.2. Problemstellung.....	1
1.3. Zielsetzung	3
1.4. Vorgehensweise.....	3
2. Stand der Technik	5
2.1. Mehrkomponentenspritzgießen.....	5
2.2. Thermoplastische Elastomere (TPE).....	10
2.2.1. Aufbau der TPE.....	10
2.2.1.1. TPE-Blends.....	13
2.2.1.2. TPE-Blockcopolymere	15
2.2.2. Allgemeine Eigenschaften und Anwendungen der TPE.....	20
2.2.3. Wirtschaftliche Bedeutung der TPE	24
2.3. Grundlagen der Strahlenvernetzung	26
2.3.1. Strahlenchemie	28
2.3.2. Technologie	29
2.3.3. Vernetzungshilfsmittel.....	32
2.3.4. Anwendungen der Bestrahlung	33
2.3.5. Beeinflussung von Blends durch Bestrahlung.....	35
2.4. Adhäsion	36
2.4.1. Begriffsklärung „Haftfestigkeit“	36
2.4.2. Grundlagen der Adhäsion	37
2.5. Haftungsverbesserung durch Verträglichkeitsvermittler	43
2.6. Einfluss der Prozessparameter auf die Verbundhaftung.....	44
2.7. Zusammenfassung des Kenntnisstandes	45
3. Versuchsdurchführung	46
3.1. Verwendete Materialien.....	46
3.2. Probekörper.....	48
3.2.1. Probekörpergeometrie.....	48
3.2.2. Herstellung des 2K-Zugstabes.....	50

3.3.	Bestrahlung	52
3.4.	Untersuchungsmethoden.....	52
3.4.1.	Zugversuch.....	52
3.4.2.	Kalorimetrie (DSC)	54
3.4.3.	Dynamisch-mechanische Analyse (DMTA)	54
3.4.4.	Infrarot-Spektroskopie	55
3.4.5.	Druckverformungsrest (DVR).....	55
4.	Ergebnisse	57
4.1.	Modifikation der Verbundhaftung durch Bestrahlung	57
4.1.1.	Hart/Hart-Kombinationen	57
4.1.1.1.	Versagensablauf der Hart/Hart-Kombinationen	58
4.1.1.2.	Verbundfestigkeit von Hart/Hart-Kombinationen nach der Bestrahlung	60
4.1.1.3.	Zusammenfassung der Hart/Hart-Verbund Versuche.....	64
4.1.2.	Hart/Weich-Kombinationen.....	67
4.1.2.1.	Versagensablauf der Hart/Weich-Kombinationen.....	67
4.1.2.2.	Einfluss der Massetemperatur auf die Verbundeigenschaften	69
4.1.2.3.	Haftfestigkeiten in Abhängigkeit der Materialien	73
4.1.2.4.	Einfluss der Vernetzungshilfe TAIC auf die Verbundfestigkeit	75
4.1.2.5.	Verhalten haftungsmodifizierter Materialien nach der Bestrahlung.....	78
4.1.2.6.	Nachbehandlung „Tempern“	81
4.2.	Simulation der Verbundhaftung	84
4.2.1.	Berechnung der Temperaturfelder.....	84
4.2.2.	Stoffwerte zur Simulation	87
4.2.3.	Korrelation von Messung und Rechnung.....	89
4.3.	Auswirkungen der Bestrahlung auf das Verhalten der TPE	94
4.3.1.	Zugversuche an TPE.....	94
4.3.2.	Zusammenfassung der TPE-Zugversuche.....	102
4.3.3.	Druckverformungsrest (DVR).....	103
4.4.	Bestimmung des Vernetzungsgrades.....	104
5.	Zusammenfassung	108
5.1.	Veränderung der Verbundhaftung.....	108
5.2.	Auswirkungen einer Bestrahlung von TPE.....	111
6.	Literatur.....	113
7.	Anhang.....	122

Abkürzungen

η_A, η_B	Viskosität des Materials A bzw. B
ϕ_A, ϕ_B	Volumenanteil des Materials A bzw. B
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrolpropfcopolymer
CAE	Computer Aided Engineering
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DVR	Druckverformungsrest
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer
EPM	Ethylen-Propylen-Copolymer
FEM	Finite Elemente Methode
Gy	Bestrahlungsdosis [Gy]
LSR	Liquid-Silicon-Rubber (Flüssigsilikon)
m-PPE	metallocene-Polyphenylenether
MPa	Mega Pascal [10^6 N/m ²]
NR	Natural Rubber (Naturgummi)
PA6	Polyamid 6
PA66	Polyamid 6.6
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PE-HD	High-Density-Polyethylen
PE-LD	Low-Density-Polyethylen
PE-g-GMA	mit Glycidylmethacrylat gepfropftes PE
PET	Polyethylenterephthalat
PF	Phenol-Formaldehyd Harz
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PP-g-MSA	mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes PP
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
SAN	Styrol/Acrylnitril-Copolymer
SBR	Styrol/Butadien-Kautschuk
SBS	Styrol/Butadien/Styrol-Blockcopolymer
SEBS	Styrol/Ethylen/Butadien/Styrol-Blockcopolymer
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
T_G	Glasübergangstemperatur
T_m	Kristallitschmelztemperatur
TPE	thermoplastisches Elastomer
UP	ungesättigtes Polyester-Harz
β	Elektronenstrahlung
γ	Gammastrahlung

1. Einleitung

1.1.Einführung

In den letzten Jahren hat sich das Anwendungsfeld der Kunststoffe durch eine Verbesserung ihrer gebrauchs- und verarbeitungstechnischen Eigenschaften stark erweitert. Dies beruht beispielsweise auf Innovationen der Syntheseverfahren (z.B. Metallocen-Katalysatoren für die Polypropylen-Synthese /sei99/) und auch auf Optimierungen im Bereich der Verarbeitungstechnik /der98/. Eine Verbindung dieser beiden Weiterentwicklungen zeigt sich im Bereich der Mehrkomponententechnik. Hier werden verschiedene Werkstoffe mit neuen Verfahrenstechniken kombiniert /der98, jar94b, kön93, neu92, ste95/. Dabei verfügt aus Sicht des Verarbeiters bzw. des Konstrukteurs hinsichtlich der Verfahrenstechnik und aus Sicht des Anwenders besonders die Kombination von harten und weichen Funktionselementen in einem Bauteil, sogenannte Hart/Weich-Verbunde, ein großes Innovationspotenzial /schi00/. Die starren Elemente bestehen in Hart/Weich-Verbundformteilen zumeist aus Thermoplasten. Dabei handelt es sich häufig um technische und/oder glasfaserverstärkte Thermoplaste, beispielsweise PP, PA, PBT, oder POM. Für die elastischen Komponenten werden thermoplastische Elastomere (TPE) eingesetzt, die ähnliche Verarbeitungseigenschaften wie Thermoplaste aufweisen. In seltenen Fällen werden klassische Elastomerwerkstoffe eingesetzt /her00, huh00/.

Wesentlich für die Mehrkomponententechnik ist die Haftung der Materialien aneinander. Für die Ausbildung einer belastbaren Materialverbindung sind zwei grundsätzlich zu unterscheidende Mechanismen in der Grenzschicht verantwortlich. Zunächst kommt es zu einer gegenseitigen Benetzung der Oberflächen in der Kavität. Bei einer ausreichend hohen Beweglichkeit der Polymermoleküle beginnen diese sich in der Grenzschicht gegenseitig zu durchdringen (Interdiffusion) /jar94a/. Sind die Moleküle beider Werkstoffe genügend tief ineinander eingedrungen, ist ab einer materialspezifischen Mindesteindringtiefe auch die Bildung von Verschlaufungen möglich. Die Verschlaufung der Polymerketten über die Grenzschicht hinweg trägt erheblich zu einer guten Haftfestigkeit des Verbundes bei.

1.2.Problemstellung

Bis auf wenige Ausnahmen, bei denen durch das Montagespritzgießen unverträglicher Materialien gelenkige Verbindungen erzeugt werden /jar95, kra93/, ist eine gute Haftung der verschiedenen Materialien erforderlich /hag91, hei93, neu92/. Diese ist aufgrund der bekannten Unverträglichkeit zwischen verschiedenen Polymeren jedoch nur sehr selten

vorhanden. Zur Verdeutlichung der Problematik sind die Haftungseigenschaften einiger Materialpaarungen in Tabelle 1-1 zusammengefasst dargestellt. Es zeigt sich, dass viele Standardthermoplaste nur schlecht an den TPE haften.

Tabelle 1-1: Haftfestigkeit von Thermoplast-TPE-Verbunden /ose99b/

(++: gute Haftung, + : Haftung, - : keine Haftung, * : Spezialtypen erforderlich)

TPE-Typ	Thermoplast								
	PP	PA	PS	ABS	POM	PC	PET	PBT	PVC
TPE-Styrol	++	+*	+*	+*	-	++*	+*	+*	+*
TPE-Olefin	++	+*	-	-	-	-	-	-	-
TPE-Amid	-	+	-	-	-	-	-	-	-
TPE-Urethan	-	+	-	+	+	+	+	+	+
TPE-Ester	-	+*	-	-	-	-	+	+	-

Falls der Zusammenhalt des Hart/Weich-Verbundes auf dem Kraftschluss (Adhäsion) zwischen den beiden Komponenten in der Grenzschicht beruht (Abbildung 1-1), ist keine aufwendige Werkzeugkonstruktion zur Realisierung einer mechanischen Verbindung notwendig /jar94a/. Haften die Komponenten dagegen nur unzureichend aneinander, muss der Zusammenhalt mit Hilfe von Hinterschneidungen, d.h. durch einen Formschluss der Einzelkomponenten, gewährleistet werden (Abbildung 1-1, rechts). Neben der Modifikation der Formteilgeometrie bzw. Kontaktflächengeometrie kann die Haftung auch durch eine Veränderung der Materialien /pat00a, pat99/, eine Oberflächenbehandlung der Kontaktflächen /pat00b/ und die Verfahrensparameter beeinflusst werden /bri96, kuh99/.

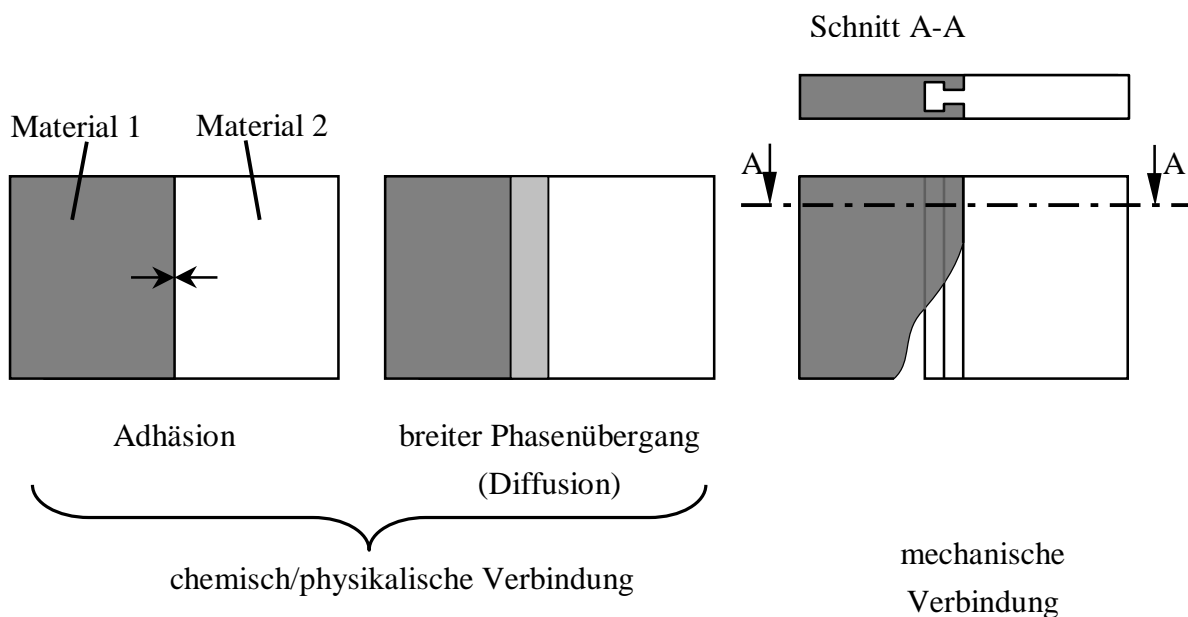


Abbildung 1-1: Verbindungsprinzipien

1.3. Zielsetzung

Die größtmögliche Haftung zwischen zwei Materialkomponenten besteht in der Kopplung benachbarter Polymerketten über kovalente Bindungen. Ziel dieser Untersuchungen war es zu klären, in wie weit sich in Hart/Weich-Verbunden die Haftfestigkeit zwischen zu kombinierenden Komponenten durch eine nachträgliche Vernetzung verändern lassen. Es ist denkbar, dass in der Übergangszone der beiden Komponenten eine Vernetzungsreaktion zwischen den Molekülen unterschiedlicher Materialien stattfinden kann. Dadurch würde auch in der Grenzschicht ein Netzwerk entstehen, bei dem die Makromoleküle durch kovalente Bindungen zusätzlich zu den ohnehin wirksamen Nebenvalenzkräften verknüpft werden. Diese zwischenmolekularen Kräfte erreichen Bindungsenergien von etwa 8 bis 20 kJ/mol [jar93, men90]. Dagegen besitzen kovalente Bindungen, wie zum Beispiel die bei Polymeren häufige C-C Bindung mit einer Bindungsenergie von 350 kJ/mol [men90], ein Vielfaches dieser Bindungsenergie. Dadurch können erhebliche Verbesserungen der makroskopischen Eigenschaften der Verbundbauteile erwartet werden. Dies hätte auch eine wesentlich einfachere Werkzeuggeometrie zur Folge, da in diesem Fall keine aufwendigen Hinterschnitte zur Realisierung eines Verbundes erforderlich sind.

Zur Initiierung einer Vernetzungsreaktion können verschiedene Verfahren angewendet werden. Die hier verwandte Methode ist die Bestrahlung der Spritzgießformteile mit β -Strahlen. Durch die Strahlenvernetzung sollte es unter Umständen möglich sein, besonders für die in der Tabelle 1-1 aufgeführten technischen Thermoplaste mit schlechter Haftung an den TPE, die Verbundhaftfestigkeit zu verbessern. Für die technologisch besonders interessanten Hart/Weich-Kombinationen stünde durch eine solche gezielte Verbesserung der Verbundhaftung eine erheblich größere Anzahl von Materialpaarungen zur Auswahl. Ferner ist dadurch eine Erweiterung der Anwendungsgebiete denkbar. Dabei ist insbesondere die Anhebung der Wärmeformbeständigkeit zu höheren Temperaturen und Medienbeständigkeit zu nennen. Die Vernetzung der Makromoleküle ermöglicht einen Einsatz im Motorinnenraum eines PKW, der bisher nur besonders temperaturbeständigen und somit teuren thermoplastischen Kunststoffen oder vernetzten Elastomeren oder Duroplasten vorbehalten ist.

1.4. Vorgehensweise

Neben den Verfahrensparametern [bri96, jar94a, kuh99] des Spritzgießprozesses beeinflussen die Materialeigenschaften und die Prozessbedingungen den Zusammenhalt von Hart/Weich-Verbunden. Die Auswirkungen der Bestrahlung auf die Thermoplaste werden durch Bestrahlungsdosis, Hilfsmittel oder Füllstoffe [ket94] beeinflusst. Zur Überprüfung dieser Einflussgrößen wurden geeignete 2-Komponenten-Probekörper im Spritzgießverfahren

hergestellt und mit unterschiedlichen Bestrahlungsdosen behandelt. Inwieweit eine Modifikation hinsichtlich einer Veränderung der Verbundhaftung stattgefunden hat, wurde anschließend durch mechanische und analytische Verfahren untersucht.

Neben den Haftungseigenschaften wurde zusätzlich das mechanische Verhalten ausgewählter TPE nach der Behandlung durch β -Strahlen untersucht. Dazu wurden Probekörper unterschiedlichen Bestrahlungsdosen ausgesetzt und anschließend mechanisch belastet. Auf diese Weise konnten Aussagen über die Gebrauchsfähigkeit der TPE-Elemente in Hart/Weich-Verbundbauteilen nach diesem Veredlungsschritt getroffen werden.

2. Stand der Technik

2.1. Mehrkomponentenspritzgießen

Das Mehrkomponentenspritzgießen von Kunststoffen führt bei einer Kombination verschiedener Werkstoffe aufgrund ihrer mechanischen und chemischen Eigenschaften zu einem multifunktionellen Bauteil. Dabei lassen sich in einem Formteil zum Beispiel Elemente zur Montage, Dämpfung, Verbesserung der Haptik, Dichtung, Wärmeleitung, elektrischen Leitfähigkeit oder Antistatik integrieren /ste00/.

Motivation dieser Verfahrensart ist die Reduktion der Herstellkosten. Jaroschek /jar94b/ konnte zum Beispiel zeigen, dass trotz erhöhter Maschinenkosten bei der Mehrkomponententechnik, sich durch eine Reduktion der Materialkosten die Herstellkosten insgesamt signifikant reduzieren lassen, da ein Teil des Kunststoffs aufgrund einer geschickten Verfahrenstechnik durch preiswertes Rezyklat ersetzt werden konnte. Ein weiterer Vorteil der Mehrkomponententechnik ist die Möglichkeit, ein komplexes Bauteil innerhalb eines Prozesszykluses herzustellen, so dass sich, im Vergleich zum konventionellen Spritzgießen, nachgeschaltete Montageprozesse einzelner Bauteile einsparen lassen.

Werkstoffkombinationen

Bei der Kombination der Materialien wird zwischen Hart/Hart- und Hart/Weich-Verbindungen unterschieden. Die Hart/Hart-Verbindungen bestehen in der Regel aus Materialien des gleichen Polymeren, wobei die Komponenten z.B. verstärkt und unverstärkt sein können oder unterschiedlich eingefärbt sind. Beispielsweise werden PKW-Rückleuchten aus unterschiedlich eingefärbtem PMMA durch die Mehrkomponententechnik seit einigen Jahren gefertigt /jen88/.

Schwerpunkt dieser Untersuchung waren Verbund-Systeme, die aus einer harten und einer weichen Komponente bestehen. Diese als Hart/Weich-Verbunde bezeichneten Bauteile finden in der Kombination Gummi-Metall seit jahrzehnten breite Anwendung, beispielsweise als Dämpferelemente zur Lagerung von Maschinen und Motoren, Reifen, Fördergurte usw.. Die metallischen Einlegeteile werden zur Krafteinleitung ins Bauteil oder als Verstärkungselement benötigt. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist der Überzug von Metallteilen zum Schutz vor Korrosion oder Verschleiß. In allen Fällen ist ein guter Verbund von Gummi und Metall erforderlich. Eine unzureichende Haftung zwischen Metalleinlegeteil und Elastomerwerkstoff macht den Einsatz von Haftvermittlern erforderlich, was den Produktionsprozess durch zusätzliche Prozessschritte und die dazu notwendigen Chemikalien

aufwendiger gestaltet /kle95/. Vor einem Umspritzen des Metallteils müssen diese von Verunreinigungen wie Staub, Metallabrieb, adsorbierten Schichten und reagierten Schichten befreit werden. Dies geschieht durch mechanisches und chemisches Reinigen. In der Vergangenheit wurden dazu chlorierte Kohlenwasserstoffe (Trichlorethylen und Perchlorethylen) eingesetzt, die in ökologischer Hinsicht bedenklich sind. Aufgrund einer veränderten Gesetzeslage werden zunehmend wässrige Systeme eingesetzt. Unterstützt werden diese Reinigungsverfahren durch hohe Temperaturen und mechanische Bewegungen, z.B. im Ultraschallbad. Eine neue umweltverträglichere Methode bietet die Plasmatechnik. Die auf diese Weise gereinigten Oberflächen werden durch eine weitere Behandlung (z.B. Phosphatierung) aktiviert, um eine ausreichende Haftung des Elastomeren zu gewährleisten.

In denjenigen Fällen der Metall/Elastomer-Verbunde, bei denen die spezifischen Werkstoffeigenschaften der Metalle, wie hohe Festigkeit und Steifigkeit, nicht ausgeschöpft werden müssen, können diese Funktionselemente auch aus Thermoplasten erzeugt werden. Grundsätzlich ist es auch hier notwendig, die Kontaktflächen so zu modifizieren, dass eine Haftung entsteht /huh00/. Es existieren mittlerweile haftvermittlerfreie Verfahren zur Herstellung von Hart/Weich-Verbunden. Das sogenannte K & K-Verfahren (Kautschuk & Kunststoff) /hue94, huh00, mac90/ verwendet speziell modifizierte Thermoplasttypen (mPPE, PBT, PA612 und PA-Blends) und handelsübliche Kautschukmischungen. Dabei wird der Kautschuk nach dem Formen des Thermoplastbereiches angespritzt. Durch die sich anschließende Vulkanisation bei hohen Temperaturen können zwei verschiedene Bindungsmechanismen beobachtet werden: Die Kombination mPPE/SBR haftet aufgrund einer Verschlaufung der Moleküle während bei peroxidisch vernetzten Kombinationen von einer chemischen Bindung ausgegangen wird /huh00/. Dieses Verfahren bietet gegenüber den Metall/Gummi-Verbunden die Vorteile einer hohen Automatisierbarkeit, einer geringeren Anzahl von Prozessschritten und einer lösungsmittelfreien Fertigung.

Eine weitere Möglichkeit eines Hart/Weich-Verbundes aus polymeren Materialien besteht in der Kombination von technischen Kunststoffen mit Flüssigsilikon (LSR). Das Silikon wird in monomerer Form in die Kavität gespritzt und reagiert dort unter Wärmeeinwirkung aus. Die Verfahrenstechnik ist mit einer Kunststoff/Kautschuk-Kombination vergleichbar. Das Silikon hat gegenüber dem Gummi Vorteile bei der Verarbeitung, Einfärbbarkeit, der Lagerfähigkeit und einigen mechanischen Eigenschaften /jae99, wei99/.

Die Kombination von Duroplasten und Thermoplasten kann unter bestimmten Voraussetzungen auch als Hart/Weich-Verbund betrachtet werden. Hier werden die hohe Steifigkeit und elektrische Isolationsfähigkeit der Duroplaste mit der Zähigkeit der Thermoplaste vereint /hun01/. Durch die thermoplastischen Bereiche am Formteil lassen sich elastische Funktionselemente (z.B. Schnapphaken) zur Montageerleichterung anbringen.

Untersuchungen zeigten eine gute bis sehr gute Haftung unter anderem bei Kombinationen von PF- und UP-Harzen mit PC, PA6 oder PP /hun01/. Des Weiteren kann bei dickwandigen Duroplastformteilen eine in einem zweiten Verfahrensschritt eingespritzte thermoplastische Seele als Wärmelieferant zur Beschleunigung der Vernetzungsreaktionen dienen.

Die aus Sicht der Anwendung interessanteste Hart/Weich-Kombination stellt der Verbund aus Thermoplast und thermoplastischem Elastomer (TPE) dar. Es bieten sich aufgrund der spezifischen Eigenschaften der TPE zahlreiche verarbeitungstechnische Vorteile. Da hier keine thermisch induzierte chemische Reaktion zur Vernetzung der Weichkomponente abläuft, ist die Konstruktion der Werkzeuge wesentlich einfacher. Auch die sonstigen Prozessparameter bei der Verarbeitung der TPE sind denen der klassischen Thermoplastverarbeitung sehr ähnlich, so dass sich eine Kombination im Hart/Weich-Verbund mit Thermoplasten anbietet. Zahlreiche Hart/Weich-Verbindungen mit dieser Werkstoffkombination sind bereits in unterschiedlichen Bereichen realisiert worden. Die wesentlichen Funktionen der TPE sind dabei: Dichtfunktion zwischen Bauteilen, Dämpfen von Schwingungen und Verbesserung der Haptik an Griffflächen /ste97/. Der Aufbau und die Eigenschaften der TPE sind ausführlicher in Kapitel 2.2.1 aufgeführt.

Verfahrensvarianten

Das Mehrkomponentenspritzgießen ermöglicht bei geschickter Wahl von Werkstoffen und Verfahrensabläufen die Produktion von sehr komplexen Bauteilen mit unterschiedlichsten Funktionselementen innerhalb weniger Prozessschritte. Dabei entsteht das vollständige Bauteil, ohne dass es zwischen den Prozessschritten die Maschine verlässt oder dass Montageoperationen benötigt werden. Es existieren zahlreiche Varianten dieser Verarbeitungstechnik, die zu den Spritzgieß-Sonderverfahren zählt, von denen mittlerweile ca. 100 verschiedene beschrieben wurden /mic00/. In der Regel ist der Begriff des Mehrkomponentenspritzgießens mit der Verarbeitung von zwei thermoplastischen Werkstoffen zu einem Formteil verknüpft (2K-Verfahren). Neben dieser klassischen Kombination können auch Elastomere oder Duroplaste im Spritzguß mit Thermoplasten zu einem Formteil verbunden werden /her00, hue94, huh00, hun01/. Hier sind neben geeigneten Werkstoffen allerdings Maschinen- und Werkzeugtechnik den Erfordernissen anzupassen.

Eine genaue Definition und Einteilung der Verfahren existiert bislang nicht. Erste Ansätze zur Systematisierung wurden in /eck87, jar93, kuh99/ durchgeführt. Dabei teilt sich diese Verfahrenstechnik in die zwei Bereiche Sandwichmoulding und Overmoulding ein. Andere Quellen /bri96, ste00/ verwenden gleichbedeutend die Begriffe Additionsverfahren und Sequenzverfahren.

Beim Overmoulding (Sequenzverfahren) wird einem Kunststoffbauteil ein weiteres Element durch einen sich direkt anschließenden Spritzgießzyklus angefügt. Das bedeutet, dass im ersten Schritt ein sogenannter Vorformling erzeugt wird. Ist dieser erstarrt bzw. formstabil, kann der zweite Spritzgießabschnitt folgen und ein weiteres Kunststoffelement wird angespritzt. Dabei ist für jeden Kunststoff ein separates Einspritzaggregat und Angussystem zum Formteil erforderlich. Als Beispiel sei die Herstellung von Automobil-Rückleuchten aus verschiedenfarbigen transparenten Kunststoffen genannt /jen88/. Sind die beiden Kunststoffe so beschaffen, dass sie an der Kontaktfläche eine haltbare Haftung aufweisen, so spricht man vom Verbundspritzgießen. Wird der Verbund über Formschluss erreicht, so handelt es sich um Montagespritzguss. Diese Verbindung kann auch beweglich ausgeführt werden, so wie es bereits zur Produktion von Spielzeugen und Lüfterklappen im PKW in großem Umfang durchgeführt wird /jar95, kra93/.

Beim Sandwichmoulding (Additionsverfahren) werden verschiedene Kunststoffe ineinander gespritzt, während sie noch schmelzflüssig sind /sel98/. So entsteht ein mehrschichtiger Aufbau der Materialien im Formteil. Das zu Beginn des Zyklus eingespritzte Material wird von dem folgenden Kunststoff verdrängt, an die Werkzeugwand gedrückt und erstarrt dort. Es bildet somit die Außenhaut des Formteils, während die zweite Komponente die Kernschicht bildet. Auf diese Weise ist es möglich, im Innern – d.h. im nicht sichtbaren Teil eines Formteils - minderwertige Materialien (Rezyklate), Gase, Schäume oder verstärkte Kunststoffe zu verwenden, die ansonsten eine optisch nicht ansprechende Oberfläche ergeben. Aus diesem Grund wird Neumaterial als Komponente zur Bildung der Außenhaut verwendet. Bei dieser Verfahrenvariante wird für jeden Kunststoff ein eigenes Plastifizieraggregat benötigt, die durch eine spezielle Düse gekoppelt sind. Die Materialien werden durch einen einzigen gemeinsamen Anguss in die Kavität gefördert.

Werkzeugtechnik

Das Sandwichmoulding erfordert keine besondere Werkzeugtechnik. Hier müssen Einspritzdüsen und Maschinentechnik angepasst werden. Die verschiedenen Verfahrensvarianten des Overmouldings orientieren sich maßgeblich an der Werkzeugtechnik bzw. der Gestalt der Formteile /der98, ste97/. Ein wesentliches Merkmal des Spritzgießens von Kunststoffen ist die hohe Integrationsdichte von Funktionselementen im Formteil. Der Aufbau der Werkzeuge ist entsprechend komplex. Eine große Anzahl verschiedener Werkzeugkonzepte ermöglicht die technische und manchmal gleichzeitig auch wirtschaftliche Machbarkeit eines Artikels /der98/.

Die Varianten unterscheiden sich grundsätzlich in Verfahren, die im geschlossenen Werkzeug stattfinden, und Verfahren, die eine Werkzeugöffnung zwischen den Einspritzphasen der

verschiedenen Werkstoffe benötigen. Im letzten Fall wird nach dem Erstarren des Kunststoffs der ersten Bauteilkomponente das Werkzeug geöffnet. Anschließend wird der Spritzling in die Kavität für die zweite Komponente umgesetzt und dort zum vollständigen Bauteil komplettiert. Für dieses Umsetzen im geöffneten Werkzeug existieren drei grundsätzlich verschiedene Verfahrensprinzipien, die hinsichtlich Konstruktionsaufwand oder Verfahrenssicherheit Vor- und Nachteile zeigen /jae99, lan00, ste97/:

1. Drehen der gesamten Kavität, Formplatte oder Formhälfte,
2. Drehen von Kernen oder Teilbereichen der Kavität,
3. externe Handlinggeräte.

Beim Verbund-Spritzgießen im geschlossenen Werkzeug geben Schieber jeweils nur Teilbereiche der gesamten Kavität für eine weitere Komponente frei (core-back Verfahren). Vorteil dieser Vorgehensweise ist die Ausschaltung von störenden Umgebungseinflüssen (Temperatureinfluss der Umgebung; Verschmutzung mit Staub, Öl und Fett; Lichteinwirkung) während des Herstellprozesses, so dass die für den Verbund wichtige Grenzfläche der beiden Komponenten geschützt ist. Weitere Vorteile sind die geringe Zykluszeit, da ein Öffnungshub des Werkzeuges entfällt, und die einfachere Werkzeugkonstruktion /jae98/. Der Nachteil dieses Verfahrens ist die Notwendigkeit, eine einfache Bewegung des Kernzuges zu realisieren. Dieser muss axial erfolgen. Es besteht grundsätzlich die Möglichkeit, über Faltkerne eine kompliziertere Kontur im ersten Zyklusabschnitt auszubilden. Die dabei entstehenden Werkzeugkosten machen diese Verfahrensvariante jedoch häufig unwirtschaftlich. Zusätzlich muss hier eine Materialkombination gewählt werden, die eine ausreichende Haftung gewährleistet, denn mit Hilfe von Kernzügen lässt sich keine ausreichend formschlüssige Verbindung zwischen den Materialkomponenten erzeugen /lan00/.

Eine Besonderheit stellt die Verarbeitung von reagierenden Materialien im Verbund mit thermoplastischen Werkstoffen dar. Die Herstellung eines Gummi-Thermoplast-Verbundbauteils stellt hohe Anforderungen an die Konstruktion des Werkzeuges, da völlig verschiedene Prozessbedingungen bei der Verarbeitung dieser unterschiedlichen Werkstoffe eingehalten werden müssen. Während der Werkzeugbereich für die thermoplastische Hart-Komponente gekühlt werden muss (Wasser- oder Ölkreislauf), erfordert die Verarbeitung der elastomeren Weich-Komponente eine Beheizung der Kavität (elektrisch oder über einen Ölkreislauf), um die Vernetzungsreaktion initiieren zu können. Für die Werkzeughälften sind daher separate Temperiersysteme und eine wirksame thermische Trennung erforderlich /her00/. Da die beiden Materialien an einer festgelegten Verbindungsfläche aufeinanderstoßen, ist außerdem eine Abstimmung der Vernetzungstemperatur des Elastomeren mit der Temperaturbeständigkeit des Thermoplasten notwendig. Die

Verarbeitung duroplastischer Formmassen als Hartkomponente benötigt in gleicher Weise eine aufwendige und durchdachte Werkzeugkonstruktion und Anpassung der Verfahrensparameter /hun01/. Zusätzlich ist eine deutlich genauere Fertigung der Werkzeuge notwendig. Die geringe Viskosität der reagierenden Formmassen, die üblicherweise nach der volumetrischen Füllung des Werkzeuges vorliegt, verursacht Schwimmhäute an Passungen und Einsätzen im Werkzeug /wei99/. Zur Entfernung ist ein weiterer manueller Bearbeitungsschritt erforderlich, der die Herstellkosten erhöht.

2.2. Thermoplastische Elastomere (TPE)

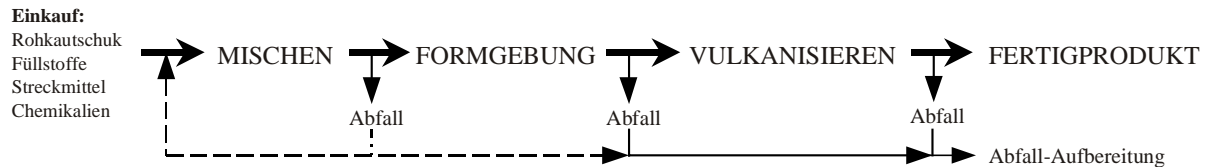
2.2.1. Aufbau der TPE

Mit dem Ziel, die angeführten Schwierigkeiten bei der Erzeugung von Hart/Weich-Verbunden aus technischen Kunststoffen und vulkanisiertem Gummi zu vermeiden, werden seit einigen Jahren verstärkt thermoplastische Elastomere (TPE) anstelle von „echten“ Elastomeren als Weich-Komponente eingesetzt. Diese zeichnen sich, gemäß der Namensgebung, durch ihr thermoplastisches Verarbeitungsverhalten aus. Sie lassen sich wie thermoplastische Formmassen leicht verarbeiten und sind durch Erwärmung oberhalb der Schmelztemperatur theoretisch beliebig oft aufschmelzbar und erneut formbar. Nicht nur der Verarbeitungsprozess, sondern auch der Werkstoffkreislauf von TPE und konventionellen Thermoplasten sind gleich (Abbildung 2-1). Gummi-Formteile oder duroplastische Formmassen, deren Vernetzungsreaktion einmal gestartet wurde, müssen im Falle einer Fehlproduktion aufwendig recyclet werden. Die duroplastischen Reststoffe können gemahlen und der Neuware als Füllstoff zugegeben werden. Da hier eine gute Durchmischung erforderlich ist und der Anteil des Regranulates an der Neuware auf 15% begrenzt ist /bra91/, kann im Gegensatz zur Thermoplastverarbeitung nicht immer von einem innerbetrieblichen Recycling ausgegangen werden. So wird beispielsweise ein Teil dieser Reststoffe auf konventionellem Weg entsorgt (Deponie oder Verbrennung) oder beim Rohstoffhersteller in spezielle Formmassen als Füllstoff eingearbeitet. Hier können unter Umständen die mechanischen Kennwerte der Standardformmassen gesteigert werden. Elastomereste werden als Abfall entsorgt oder als minderwertiger Füllstoff wiederverwertet. Dagegen kann ein TPE-Bauteil auf einfache Art und Weise zerkleinert und dem Formgebungsprozess wieder zugeführt werden. Dies wird in der Regel innerhalb eines innerbetrieblichen Werkstoffkreislaufes durchgeführt.

Thermoplastische Elastomere (TPE) haben einen mehrphasigen Aufbau /hol00, duc00, ose99a/. Es werden harte und weiche Phasen im Material erzeugt, die thermodynamisch nicht verträglich sind und sich somit nicht mischen. Diese Unverträglichkeit bewirkt die

charakteristischen Merkmale eines TPE. Im Gegensatz zu den Elastomeren liegt hier kein Netzwerk aus kovalenten Bindungen vor. Diese physikalischen Vernetzungsstellen werden aus kristallinen Anlagerungen der Makromolekülsegmente gebildet oder entstehen aus mikroheterogenen Phasenverteilungen von Elastomeren in Thermoplasten oder umgekehrt.

Produkte aus Gummi



Produkte aus Thermoplasten oder TPE

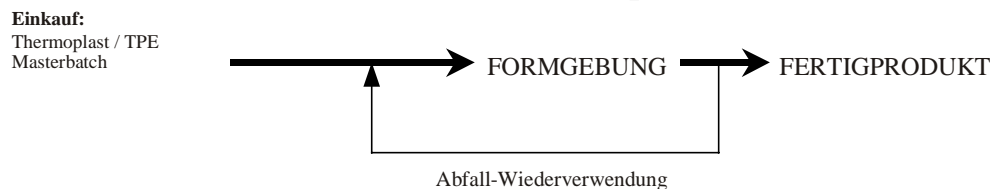


Abbildung 2-1: Fertigungsablauf elastomerer und thermoplastischer Produkte /ket94/

Das charakteristische mechanische Verhalten der TPE wird anhand des Schubmodulverlaufes über der Temperatur deutlich (Abbildung 2-2). Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G ist das Material wie bei allen Kunststoffen hart und spröde. Die amorphen und kristallinen Bereiche sind eingefroren und unbeweglich. Zwischen T_G und T_m sind die amorphen Molekülsegmente oder Phasen gummielastisch, während die kristallinen Bereiche in diesem Temperaturbereich die physikalischen Vernetzungsstellen bilden. Auf diese Weise entsteht der elastomere Charakter des Materials. Der Glasübergang T_G liegt dabei deutlich unterhalb der Raumtemperatur bzw. Anwendungstemperatur. Oberhalb von T_m erweichen die kristallinen Bereiche. Die Vernetzungsstellen lösen sich auf und das TPE wird fließfähig. An dieser Stelle ist zu beachten, dass damit auch die thermische Belastbarkeit des Materials bei der Anwendung begrenzt wird. Im Gegensatz zu den TPE verlieren vernetzte Elastomere mit steigender Temperatur nur geringfügig ihre Eigenschaften. Erst bei sehr hohen Temperaturen findet ein direkter Zersetzungsprozess statt.

Das Erzeugen der zwei Phasen kann grundsätzlich durch zwei Verfahren geschehen: Compoundierung oder Copolymerisation. Nach diesen Herstellungsverfahren werden die TPE in zwei Hauptgruppen unterteilt:

- Polymerblends (kurz Blends) sowie
- Blockcopolymere.

Diese TPE-Obergruppen lassen sich aufgrund ihrer Struktur und chemischen Grundbausteine gemäß Abbildung 2-3 aufteilen. Die weiteren Eigenschaften und Besonderheiten werden im Folgenden erläutert.

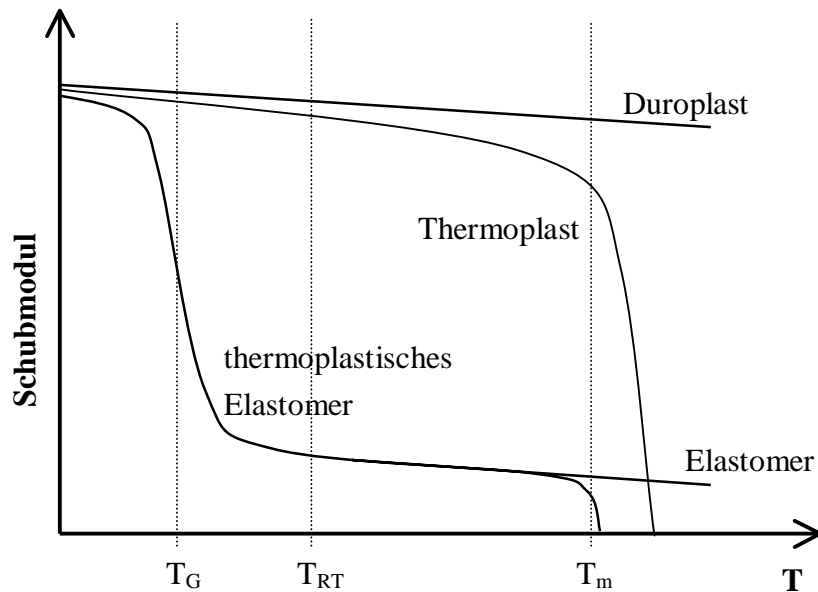


Abbildung 2-2: Einordnung der TPE in die Kunststoffe durch Vergleich des Schubmodul-Temperatur-Verlaufs /hof87/

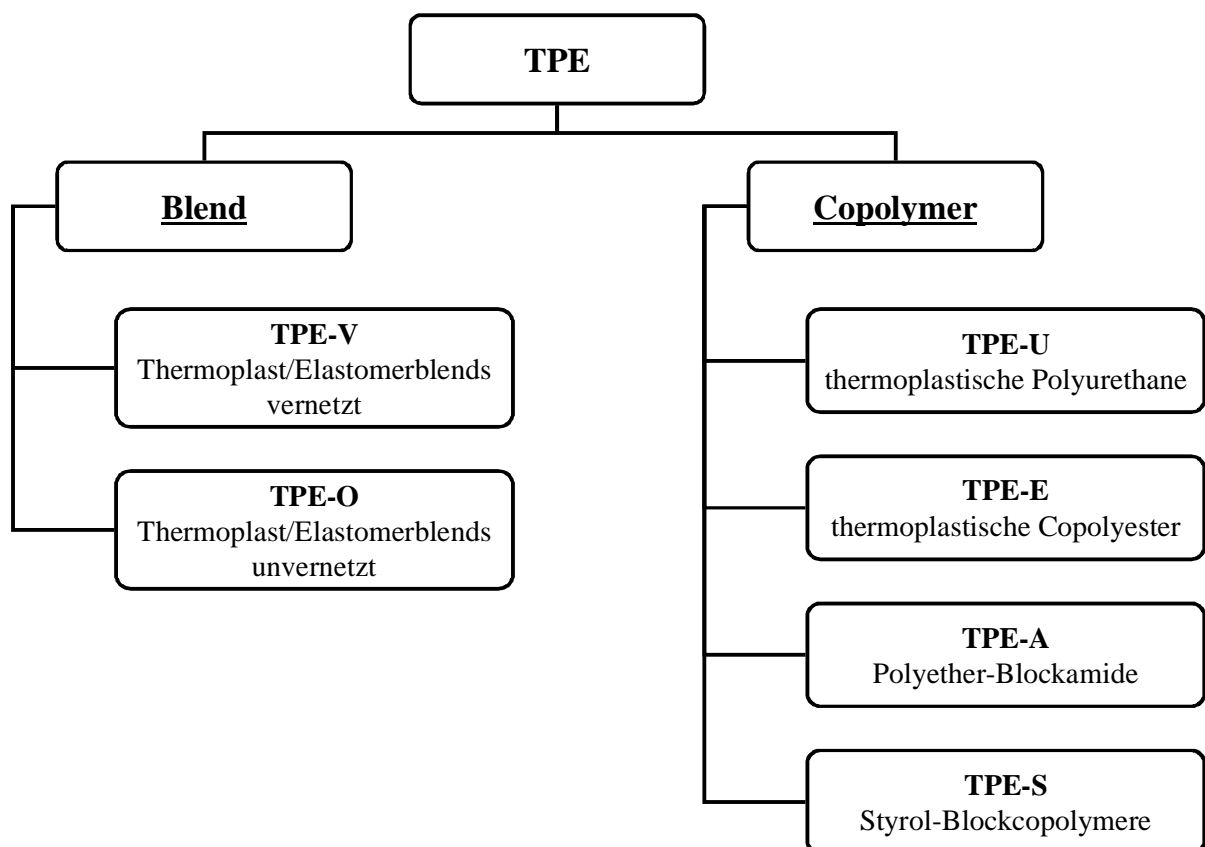


Abbildung 2-3: Aufteilung der TPE-Typen /kös00/

2.2.1.1. TPE-Blends

TPE-Blends sind Mischungen von einem Elastomeren und einem Thermoplasten. Vorteil des Blendens ist die einfache Variation der Zusammensetzung und die Möglichkeit einer schnellen Überprüfung der erreichten Eigenschaften. In der Regel wird durch dieses Verfahren versucht, die positiven Eigenschaften von relativ preiswerten Polymeren zu vereinen /schm01/. Auch entfallen hier die hohen Investitionskosten, die bei der Synthese von neuen Polymeren für die notwendige Verfahrenstechnik erforderlich sind. Bei dieser alternativen Entwicklung neuer Polymere steht in erster Linie die Rentabilität einer neuen Anlage im Vordergrund /cre00/. Dies bedeutet zwangsweise für neu synthetisierte Polymere die Produktion von großen Mengen, die dann dementsprechend auf dem Weltmarkt verkauft werden müssen. Durch das Blenden lassen sich viele verschiedene neue Materialien mit annähernd der gleichen preiswerten Verfahrenstechnik in geringen Mengen erzeugen. Dies reduziert das unternehmerische Risiko beträchtlich.

Bei den TPE-Blends wird zwischen vernetzten (TPE-V) und unvernetzten (TPE-O) Materialien unterschieden /hol00/. Dabei bezieht sich die Vernetzung ausschließlich auf die Elastomerphase.

Bei den unvernetzten Blends (TPE-O) werden die Bestandteile zu unterschiedlichen Anteilen vermischt, so dass sich dementsprechend die Matrix und die disperse Phase ausbildet. Ist der Thermoplast deutlich im Überschuss vorhanden und bildet die Matrix, so spricht man von einem schlagzähmodifizierten Thermoplasten. Bildet das Elastomer die Matrix, so wird ein mit Thermoplast gefülltes Elastomer erzeugt, das für praktische Anwendungen allerdings zu weich ist. Werden beide Bestandteile so vermischt, dass sich eine dreidimensionale kokontinuierliche Struktur beider Bestandteile ausbildet, so erhält man ein TPE. Voraussetzung für die Ausbildung eines kokontinuierlichen Netzwerkes sind /cor96, hau90, hol00/:

- die Viskositäten und Volumenanteile der Komponenten müssen bei der Mischung (d.h. gleiche Temperatur und Scherrate) idealer Weise der Gleichung $\log(\eta_A / \eta_B) = 2 - 4\phi_B$ folgen. Zu vergleichbaren Ergebnissen kommt der Ausdruck $\eta_A / \eta_B = \phi_A / \phi_B$, solange das Volumenverhältnis der Komponenten nicht zu stark differiert.
- Löslichkeitsparameter bzw. Oberflächenspannungen sollten ähnlich sein. Besitzen beide Komponenten hohe Werte, so ergibt sich ein grobes Netzwerk. Sind die Werte für beide Materialien gering, so ergibt sich ein feines Netzwerk. Diese bestimmen maßgeblich das Spannungs-Dehnungsverhalten des Materials.

Typische Mischungen für TPE-O bestehen aus PP und EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer) oder EPM (Ethylen-Propylen-Copolymer) [96]. Die Elastomere sind oftmals zur Streckung mit hohen Anteilen an Ölen gefüllt. Dies dient der Reduktion der Materialkosten.

Ein großer Teil der vernetzten TPE (TPE-V) wird durch die sogenannte „dynamische Vulkanisation“ erzeugt. Die Herstellung erfolgt durch ein intensives mechanisches Mischen von Thermoplast und Kautschuk [96, 96]. Nachdem alle Komponenten aufgeschmolzen und fein verteilt worden sind, wird dem Gemisch ein Vernetzungsmittel zugesetzt. Dabei wird dem Elastomer durch die fortgeführte Scherung durch den Mischer Wärme zugeführt, die eine Vernetzung startet. Auf diese Weise lassen sich Kautschukdomänen mit einem mittleren Durchmesser von etwa 1-2 μm und kleiner erzeugen (vgl. Abbildung 2-4). Je kleiner die Partikel und je höher der Vernetzungsgrad, desto dominanter sind die elastischen Eigenschaften des TPE-V [96]. Zur Herstellung eines gebrauchsfähigen Compounds sollten die Einzelkomponenten einige Randbedingungen erfüllen [100]:

1. Die Oberflächenenergien der Materialien müssen ähnlich sein.
2. Das Molekulargewicht der Ketten, die eine Verschlaufung zwischen der elastomeren und kristallinen Phase bilden, sollte gering sein.
3. Der Thermoplast muss kristalline Bereiche aufweisen.
4. Das Elastomer muss bei der Mischtemperatur vulkanisieren können.
5. Beide Materialien müssen beim Mischprozess thermisch stabil sein.

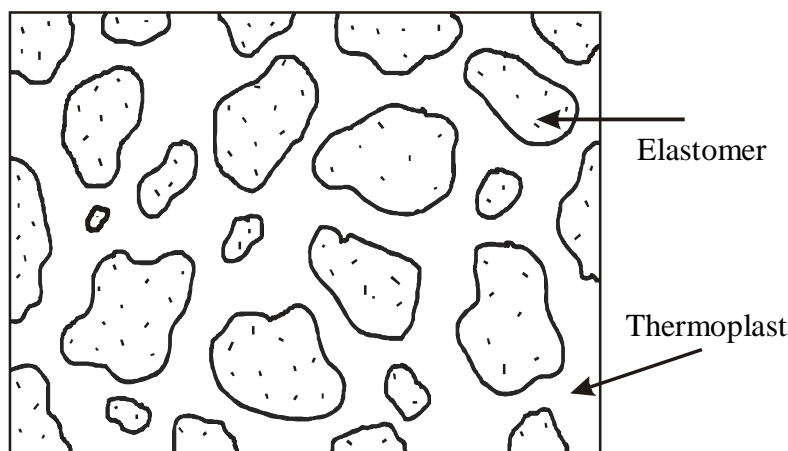


Abbildung 2-4: Morphologie eines dynamisch vulkanisierten TPE-Blends (TPE-V)

Auf der Suche nach einer sinnvollen Kombination haben Coran et al. /cor96/ verschiedene Thermoplaste mit unterschiedlichen Kautschuktypen „dynamisch“ vulkanisiert. Dabei wurden unterschiedliche Vernetzungssysteme für den Kautschuk eingesetzt. Es ergaben sich in deren Untersuchung 99 verschiedene Kombinationen, die analysiert wurden. Bei Versuchsreihen mit PP als Matrixwerkstoff wurde festgestellt, dass die Vernetzungsmittel des Elastomeren keinen negativen Einfluss auf den Matrixwerkstoff haben, diesen aber eventuell zu einer Vernetzung anregen /cor96/.

Die größte kommerziell relevante Gruppe der TPE-V-Blends bildet die Kombination von PP mit EPDM. Darüber hinaus existieren unter anderem Mischungen von PP mit NR (Naturkautschuk), NBR (Acrylnitril-Butadien-Kautschuk) und IIR (Isobuten-Isopren-Kautschuk) /ose99a/. Weiterhin werden neben den Mischungen aus PP und EPDM auch Kombinationen von PP mit NR, BR und NBR sowie von PBT mit EPDM und PA mit NBR als marktrelevant beschrieben /hau90, hol00/. Auch hier werden die Elastomere zum Teil mit Extenderölen und Ruß versetzt. Über den Gehalt dieser Stoffe lassen sich die meisten mechanischen Kennwerte wie Härte, Zugverformungsrest, Zugfestigkeit oder Bruchdehnung beeinflussen /abd96/.

2.2.1.2. TPE-Blockcopolymere

Bei TPE-Blockcopolymeren sind Hart- und Weichsegmente in einem Makromolekül vereint. Dabei bestehen die Moleküle aus zwei verschiedenen Monomerbausteinen. Davon ist ein Monomer besonders steif, neigt zur Kristallisation und besitzt einen im Vergleich zum zweiten Monomeren wesentlich höheren Schmelzpunkt /hol00/. Im Idealfall lagern sich die steifen Segmente verschiedener Makromolekülketten zusammen, bilden einen kristallinen Bereich und erzeugen damit eine physikalische Vernetzungsstelle. Diese Bereiche sind verantwortlich für die Festigkeit und Wärmeformbeständigkeit des TPE. Die weichen Segmente der Makromoleküle bilden die amorphen Bereiche. Sie bestimmen die elastischen Eigenschaften des Materials. Damit sich unterschiedliche Phasen bilden, müssen die harten und weichen Segmente thermodynamisch unverträglich sein. Im anderen Fall würden sie sich gegenseitig durchdringen und nicht die charakteristischen Eigenschaften eines thermoplastischen Elastomeren ausbilden.

Bei den TPE Blockcopolymeren wird in Triblock- und Multiblockcopolymere unterschieden. Die Nomenklatur richtet sich nach den Bausteinen der Hartkomponente.

TPE-Styrol

Die Triblockcopolymere bestehen, wie der Name bereits sagt, aus drei Bereichen. Diese Art des Molekülaufbaus wird meistens bei den styrolbasierten TPE angetroffen /rad90/. Dabei wird ein elastisches Kettensegment von zwei harten Segmenten eingeschlossen. Die einzelnen Segmente bestehen aus einer größeren Anzahl Monomerbausteinen. Das harte Segment wird aus Styrol-Einheiten (S) aufgebaut, während die weichen Segmente aus Polybutadien (B), Polyisopren (I) oder Polyethylenbutylen (EB) bestehen /hol00, rad90/, so dass sich drei typische Varianten in dieser TPE Klasse ergeben:

1. $(S)_a--(B)_b--(S)_c$
2. $(S)_a--(I)_b--(S)_c$
3. $(S)_a--(EB)_b--(S)_c$

Dabei erreichen die Wiederholungseinheiten des Styrols einen Polymerisationsgrad von 200 bis 500 (Index a und c). Die mittleren Segmente haben einen Wiederholungsgrad von 700 bis 1500 (Index b) /koc86, hof87/. Die Styrolsegmente aggregieren aufgrund der thermodynamischen Unverträglichkeit des Styrols und des Mittelblocks zu kristallinen Domänen und bilden die physikalischen Vernetzungsstellen /nie97/, die erst bei hohen Temperaturen erweichen. Diese Bereiche werden durch die elastischen Mittelblöcke verbunden, so dass sich ein schematischer Aufbau wie in Abbildung 2-5 ergeben kann.

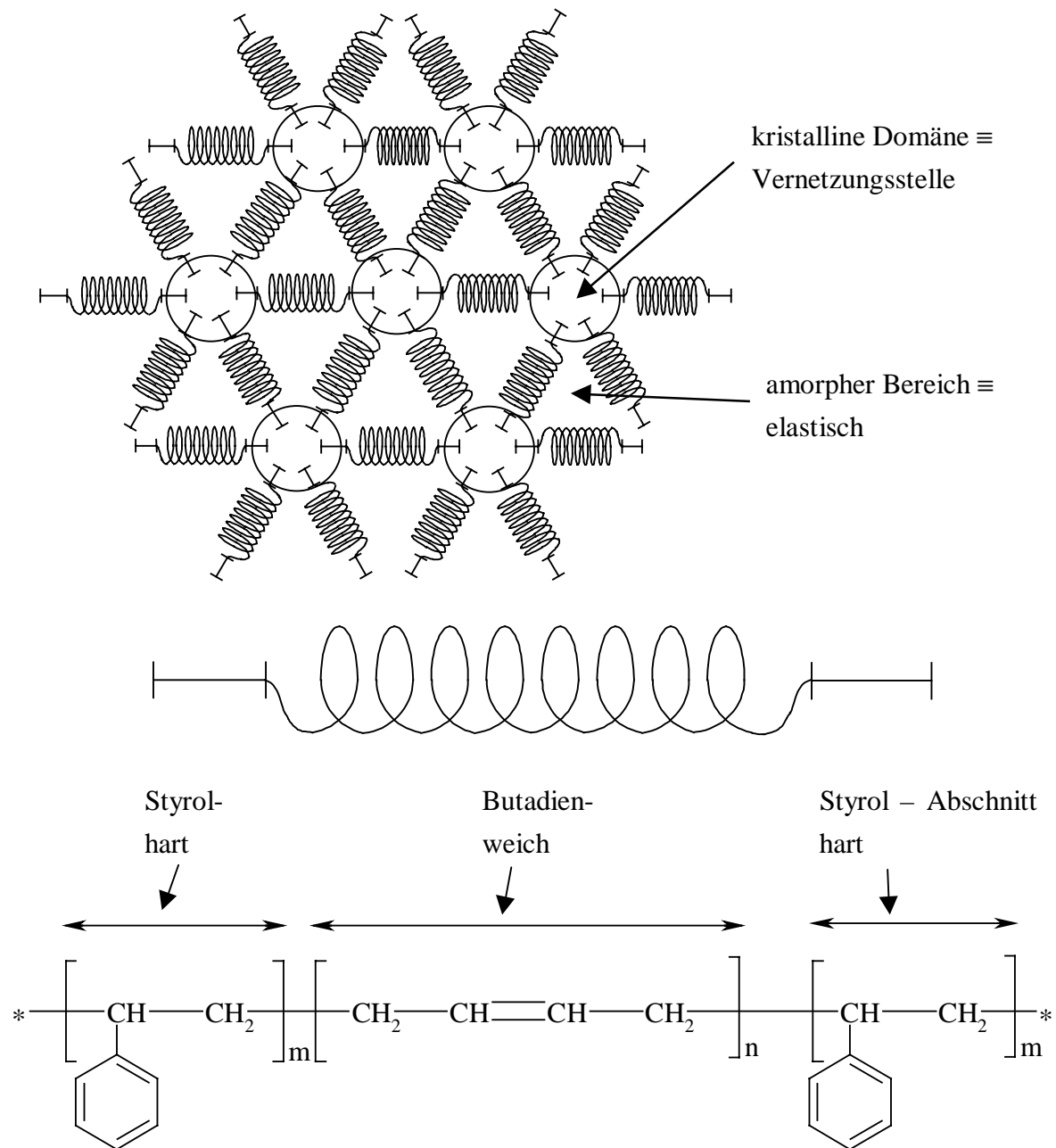


Abbildung 2-5: Morphologie (oben) und chemischer Aufbau (unten) eines SBS-Copolymeren /nie97/

Multiblockcopolymere

Zu den Multiblockcopolymeren zählen die TPE auf Urethan-, Amid und Esterbasis. Bei diesen Materialien wechseln sich Hart- und Weichsegmente im Makromolekül ab. Das Hartsegment wird dabei ausschließlich vom kristallisationsfähigen Monomeren (A) gebildet. Der weiche, amorphe Bereich wird aus beiden Monomeren (A und B) gebildet, die unregelmäßig verteilt sind. Auf diese Weise kann ein Makromolekül folgender Struktur entstehen:

AAAAAAAAAAAAAAAAA-..-BBABABBAABBAABBAABBAB

harter, kristalliner Bereich

weicher, amorpher Bereich

Eine Polymerkette kann mehrere kristallisationsfähige Bereiche aufweisen, die in verschiedenen Kristalliten eingebunden sind. Die Morphologie eines Multiblockcopolymers ist in Abbildung 2-6 schematisch dargestellt.

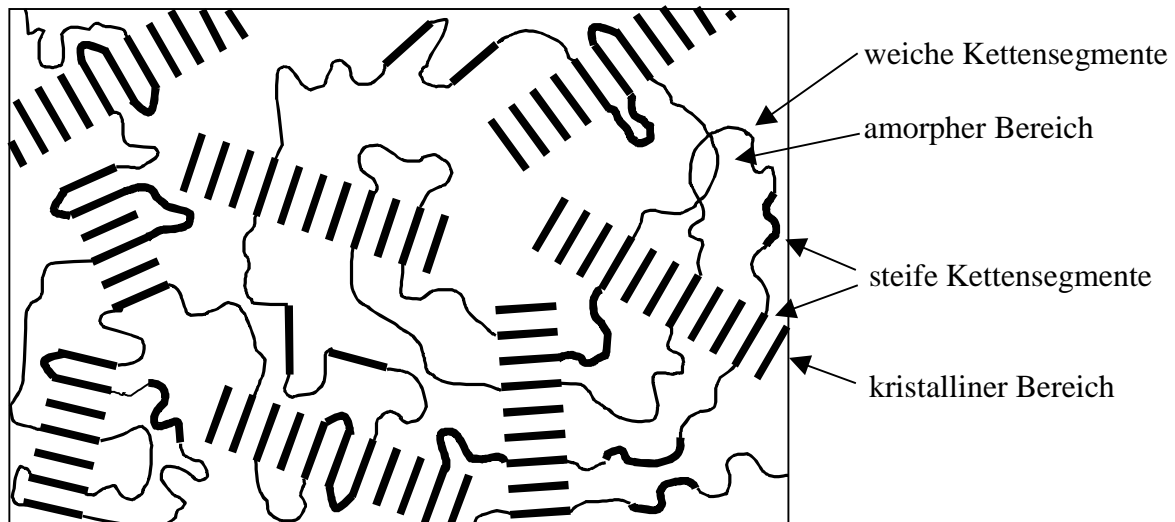


Abbildung 2-6: Morphologie eines Multiblockcopolymeren /hol00/

TPE-Urethan

Die TPE-U sind die ältesten Vertreter der thermoplastischen Elastomere. Sie wurden bereits in den fünfziger Jahren entwickelt. Es ist ein Polyaddukt aus Polyisocyanat und Polyolen /dom97/. Aus dem Isocyanat und einem Kettenverlängerer (kurzkettiges Diol, meistens handelt es sich dabei um Butandiol-1,4) wird das Hartsegment gebildet (Abbildung 2-7). Damit werden die thermomechanischen Eigenschaften (Wärmeformbeständigkeit, Schmelzverhalten) des TPE-U bestimmt. Das Weichsegment besteht aus einem langkettigen Diol.

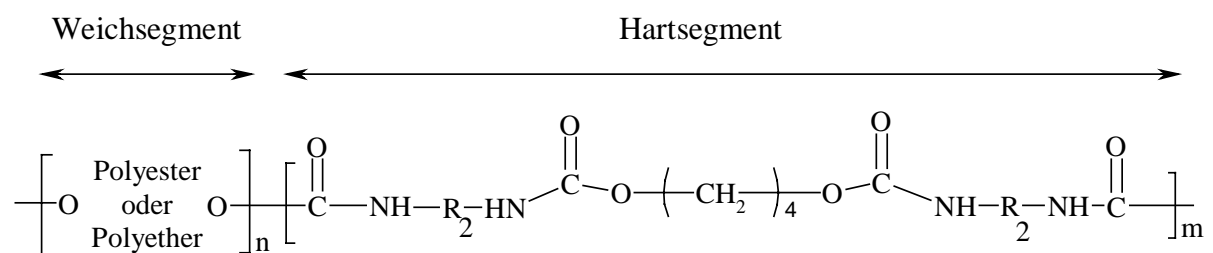


Abbildung 2-7: Strukturformel eines TPE-U /ati92/

Bei den langkettigen Diolen handelt es sich um Polyester oder Polyether /hol00, ati92/. Polyester ergeben ein TPE-U mit höheren mechanischen Eigenschaften und Alterungsbeständigkeit. Die Polyether bewirken eine vergleichsweise bessere Tieftemperaturflexibilität, Hydrolyse- und Mikrobenfestigkeit /ati92/.

TPE-Amid

Diese Klasse der TPE kann auf zwei verschiedenen Wegen synthetisiert werden. Zum Einen kann dies durch die Polymerisation von drei Substanzen (jeweils eine kurz- und langkettige bifunktionelle Säure und ein Diisocyanat) oder durch die Verbindung von zwei Prepolymeren geschehen /hol00/. Die auf die erste Art hergestellten TPE-A lassen sich entsprechend ihrer Monomere in drei weitere Gruppen teilen: Polyesteramide (PEA), Polyetheresteramide (PEEA) und Polycarbonatesteramide (PCEA). Die TPE-A aus Prepolymeren bestehen aus einem Carboxylsäure-terminierten Polyamid (z.B. PA 6, PA11, PA12, PA 66, PA612) und einem Polyether. Diese Gruppe der TPE wird daher auch als Polyether-Block-Amide bezeichnet (PEBA) /hof87/.

Die Hartsegmente im Makromolekül werden bei den TPE-A durch die Polyamide gebildet. Sie bewirken aufgrund der hohen Dichte aromatischer und amidischer Gruppen eine hohe Festigkeit /hof87/. Die weichen Segmente bestehen aus Polyetherabschnitten und limitieren den Einsatz bei hohen Temperaturen und die Lösungsmittelresistenz /rad90/. Die Abbildung 2-8 zeigt ein TPE-A aus PA12 als Hartsegment und Polytetrahydrofuran als Weichsegment /dom97/.

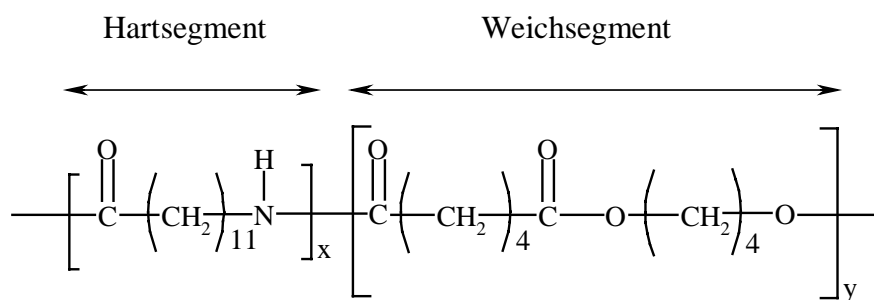


Abbildung 2-8: Strukturformel eines TPE-A /dom97/

TPE-Ester

Die TPE-E werden durch eine Reaktion von Terephthalatester, Polyalkylenetherglykol und einem kurzkettigen Diol erzeugt. Da die Hartsegmente Ester und die Weichsegmente Ether

sind (Abbildung 2-9), werden diese Materialien auch als Polyether-ester-block-copolymere bezeichnet /hol00/.

Die harten, kristallisierenden Kettensegmente bestehen aus 7 bis 10 Monomereinheiten (Index n), während die weichen Bereiche aus 12 bis 16 Einheiten des Etherglykols (Index z) bestehen. Das gesamte Weichsegment hat eine statistische Wiederholung von 1 bis 1,1 (Index m) /hof87/. Das Hartsegment entspricht einem Polybutylenterephthalat (PBT).

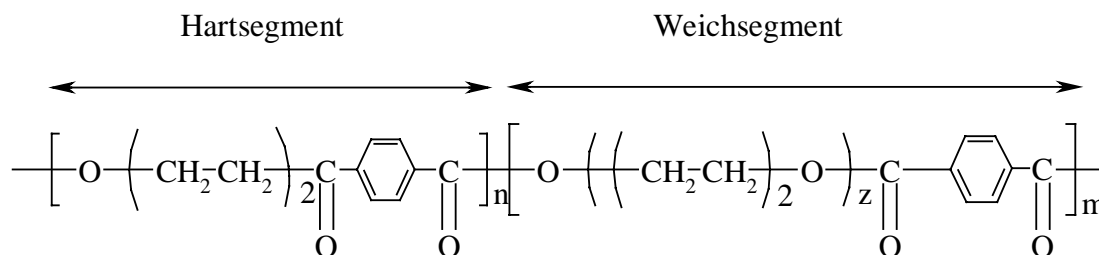


Abbildung 2-9: Strukturformel eines TPE-E

2.2.2. Allgemeine Eigenschaften und Anwendungen der TPE

Einen allgemeinen Vergleich der Eigenschaften von TPE und Elastomeren zeigt Tabelle 2-1. Die Eigenschaften der einzelnen TPE werden von den chemischen Eigenschaften der einzelnen Monomere und deren Blocklängen bestimmt. Zum Beispiel können die verschiedenen Härtegrade der Blockcopolymer-TPE durch eine Variation der Weichsegmentlänge eingestellt werden.

Es ist zu erkennen, dass die TPE jeweils nur in kleinen Bereichen hervorragende Eigenschaften aufweisen. Die vernetzten Elastomere haben dagegen in allen Bereichen der gestellten Anforderungen genügend bis gute Eigenschaften, so dass die Anwendung insgesamt als unkritischer zu bewerten ist. Die TPE bedingen vorab eine genauere Analyse des Einsatzbereiches. Als besonders kritisch werden der Druckverformungsrest und die Temperaturbeständigkeit betrachtet /kun00/. Die TPE haben hier aufgrund ihrer Beschaffenheit den Nachteil, dass sie bei Temperaturbelastung und Krafteinwirkung zu fließen beginnen. Im realen Anwendungsfall treten i.A. mehrere Arten von Belastungen (Temperatur, Kräfte, Medien) auf, so dass die Prospektangaben zu den einzelnen Kennwerten nur eingeschränkt für eine Auslegung und Konstruktion eines Bauteils verwendbar sind. Als kritisch ist der Verlust jeglicher mechanischer Stabilität des Materials oberhalb des Schmelzpunktes zu werten. Vernetzte Kautschuke können noch weit oberhalb ihrer Einsatztemperatur verwendet werden. Das Material ist zwar stark geschädigt, führt aber nicht zum völligen Versagen des Bauteils und hat somit noch Notfallreserven.

Lauhus /lau97/ beschreibt die mögliche Substitution von Elastomeren durch TPE bei Anwendungen im Automobil. Die TPE sind auf den ersten Blick deutlich im Vorteil. Bei näherer Betrachtung werden allerdings oft die vernetzbaren Elastomere bevorzugt, wobei Kriterien wie langjährige Erfahrungen und Unabhängigkeit der mechanischen Kennwerte von der Temperatur den Ausschlag für die Wahl des Werkstoffes geben. Die insgesamt kostengünstigeren TPE erhalten den Vorzug besonders bei thermisch unkritischen Anwendungen. Die Substitution der Elastomerprodukte kann nicht nur durch den Austausch der Materialien erfolgen, sondern erfordert auch ein „TPE-gerechtes“ Design.

Die oben genannten Vor- und Nachteile der Werkstoffeigenschaften der TPE im Vergleich zu den vernetzenden Elastomeren wurde von Rader /rad98/ auf eine Verwendung im Automobilbau hinsichtlich der Verarbeitungs- und Automatisierungstechnik untersucht. Dabei zeigte sich bei der Verwendung von TPE eine große Zahl von Vorteilen:

- Die Synthese der TPE erfolgt in der Regel in einem kontinuierlichen Prozess, der gut kontrolliert werden kann. Auf diese Weise entfallen die bei den Kautschuken üblichen Chargenschwankungen durch die separate Aufbereitung. Dadurch ist eine gleichbleibende Qualität des Werkstoffs zu erwarten.
- Die im Vergleich zu den Elastomeren hohe Viskosität bei der Formgebung ermöglicht eine gratfreie, reproduzierbare und abbildungsgenaue Produktion /wei99/. Die Fertigung von TPE-Formteilen kann somit automatisiert werden. Auch nachgeschaltete Montagevorgänge sind prozesssicher.
- Reinigungsintervalle entfallen. Die bei der Elastomerverarbeitung auftretenden Ausdampfungen führen zu einem Belag auf der Kavitätsoberfläche, der regelmäßig entfernt werden muss.
- Die Emissionen aufgrund der Vulkanisationsreaktionen erfordern gleichzeitig einen erhöhten Umwelt- und Arbeitsschutz, der für eine TPE-Verarbeitung nicht erforderlich ist.
- Der volumenspezifische Preis des TPE ist günstiger als von Elastomeren, wodurch die Bauteile einen günstigeren Preis erhalten. Gleichzeitig wird im Vergleich zu den Elastomerbauteilen auch die Masse des Gesamtbauteils verringert.
- Produktionsabfälle lassen sich problemlos recyceln. Auch eine Mehrfachverarbeitung ist ohne große Qualitätsverluste möglich /ste97/.

- Der formteilspezifische Energiebedarf des Spritzgießens von TPE ist geringer als der von Elastomeren, da die Aufbereitung entfällt.
- Alle aus der Thermoplastverarbeitung bekannten Fertigungsverfahren sind möglich: u.a. Spritzgießen, Extrusion, Schweißen, Blasformen, Thermoformen, Schäumen /lau97/, Gasinnendruckverfahren /ste97/
- Durch die Automatisierbarkeit ergibt sich gleichzeitig auch eine höhere Produktivität im Vergleich zur Elastomerverarbeitung.
- Die Qualitätskontrolle der TPE ist einfacher als die von Elastormischungen.

Aber die Verarbeitung dieser Werkstoffklasse besitzt auch Nachteile:

- Die neuen Technologien erfordern ein Umdenken und den Erwerb von Know-how.
- Der relativ hohe Materialpreis erzeugt eine psychologische Hemmschwelle, die eine Anwendung zunächst blockiert.
- Die TPE erfordern vor der Verarbeitung einen Trocknungsprozess. Dieser ist bei den Elastomerverarbeitern unbekannt und verursacht zusätzliche Kosten.

Die oben genannten Eigenschaften führen zu einer Vielzahl von Anwendungen, z.B. in den Bereichen Automobilbau, Verpackungsindustrie, Möbelbau, Werkzeugmaschinen, Freizeitindustrie und Medizintechnik /eic00, nie97, rad98, tpe00/.

Im Bereich der Extrusionsprodukte sind TPE bei Kabelummantelungen, Dichtungsprofilen, Schläuchen oder Folien zu finden. Die spritzgegossenen Artikel finden sich dort, wo dämpfende Eigenschaften erforderlich sind, beispielsweise bei Laufrollen, Antriebsriemen oder Zahnrädern. Des Weiteren findet sich das TPE bei Achsmanschetten, Faltenbälgen, Sportschuhkomponenten oder Kupplungsteilen /des94, ela98/.

Aus der Sicht der Fertigungstechnik stellt das interessantere Anwendungsfeld der TPE sicherlich der Bereich der 2K-Bauteile dar. Dort handelt es sich um Formteile mit integrierter Dichtung oder mit „soft-touch“-Effekt versehene Gebrauchsgegenstände (Zahnbürste, Bohrmaschine, etc.). Die Mehrkomponententechnik ermöglicht Hart/Weich-Verbindungen mit hohem Bedienkomfort, die in einem Arbeitsgang erzeugt werden können /des94, duc00, ela98, goe99, sta99/. In einer Befragung zur Mehrkomponententechnik zeigte sich, dass die Mehrzahl der Unternehmen PP und ABS als Hartkomponenten mit TPE kombinieren.

Weiterhin wird Polyamid in verschiedenster Weise in Mehrkomponentenbauteilen auch mit TPE verwendet /kra96/. Bei sehr kleinen Artikeln mit einem Schussgewicht von unter 0,02 Gramm spielt die Prozesssicherheit eine große Rolle /sta99/. Der geringe Masseumsatz pro Zyklus und die damit verbundenen hohen Verweilzeiten bedürfen einer genauen Temperaturführung, da es sich bei den TPE um sehr temperaturempfindliche Materialien handelt.

Bisher begrenzen jedoch die Haftfestigkeit der Werkstoffpaarung in der Grenzschicht und die mechanischen Eigenschaften der TPE die Anwendungsbreite dieser Materialkombination. In vielen Anwendungen von Hart/Weich-Verbunden ist die Grenzschichthaftfestigkeit aber entscheidend für die Wahl einer bestimmten Materialpaarung. Bei guter Haftfestigkeit der Einzelkomponenten werden aufwendige Hinterschneidungen, die Formschluss zwischen den Komponenten gewährleisten sollen, überflüssig. Dadurch verringert sich der Aufwand für die Werkzeuge und einige Verbunde werden auf diese Weise erst realisierbar.

2.2.3. Wirtschaftliche Bedeutung der TPE

Allein in Deutschland betrug 1999 die Gesamtproduktion von Kunststoffen, inklusive Klebstoffe, Lacke, Harze, Fasern, etc., ca. 14,1 Mio. to. Die Absatzmenge der von den Kunststoffherzeugern produzierten Kunststoffe lag dabei bei ca. 12,7 Mio. to, wobei Thermoplaste einen Anteil von 7,15 Mio. to einnehmen /con99/. Dabei hat die kunststoffverarbeitende Industrie in diesem Zeitraum einen Gesamtumsatz von 73,11 Mrd. DM erzielt. Dieser Industriezweig wird zu den innovativsten Branchen des verarbeitenden Gewerbes in Deutschland gezählt. In der Kunststoffverarbeitung zeichnet sich in verschiedenen Bereichen Innovationspotenzial auch weiterhin durch die Weiterentwicklung bestehender und neuer Verfahren ab. Dazu zählen unter anderem die Mehrkomponententechnik mit den Gebieten der Hart/Weich-Verbindungen und der Kombination von Thermoplasten mit vernetzenden Systemen /schi00/.

Bei der Verarbeitung von Kunststoffen ist das Spritzgießen eines der technisch wichtigsten Verfahren. Die Masse der einzelnen Fertigteile liegt dabei im Bereich von weniger als 10 mg bis mehr als 50 kg. Die Arbeitszyklen gehen von ungefähr einer Sekunde bis hin zu mehr als 20 Minuten. In seiner ursprünglichen Konzeption diente das Spritzgießen nur zur Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe. Dort hat es auch heute noch die größte Bedeutung. Dennoch werden in zunehmendem Maße auch Duroplaste und Elastomere im Spritzgießprozess verarbeitet /kna92, sch91/.

Die TPE stellen im Bereich der elastomeren Werkstoffe eine Neuentwicklung dar. Seit 1960 haben sich im Bereich der klassischen Elastomere laut Holden /hol00/ kaum innovative

Entwicklungen ergeben, während die TPE, beginnend mit der Entwicklung der thermoplastischen Polyurethane, einen rasanten Fortschritt zu verzeichnen haben. Die TPE zeigten mit 14% bereits einen bedeutenden Anteil am europäischen Gesamtmarkt der technischen Kunststoffe im Jahr 2000 (Abbildung 2-10). Dabei muss berücksichtigt werden, dass in diesem Diagramm die großen nichttechnischen Anwendungen der TPE (z.B. Schuhkomponenten) nicht berücksichtigt werden. Der Verbrauch thermoplastischer Elastomere im technischen Marktsegment wird auf 220.000 bis 250.000 to für das Jahr 2000 geschätzt /duc00/. Für den europäischen Markt der TPE wurde ein Gesamtvolumen von 370.000 to prognostiziert. Creemers /cre00/ gibt für das Jahr 2000 einen Gesamtverbrauch von insgesamt 415.000 to an (Tabelle 2-2). Beide Quellen sagen ein jährliches Wachstum dieser Kunststoffklasse von durchschnittlich 4% voraus, wobei die einzelnen Unterklassen deutlich voneinander abweichen.

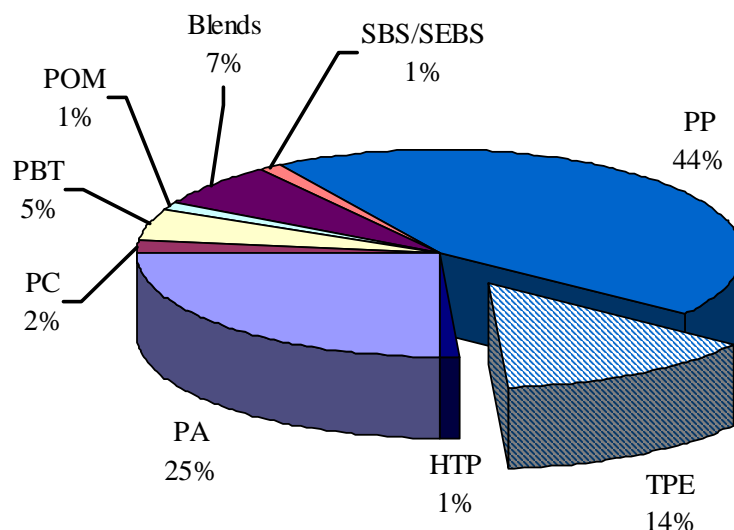


Abbildung 2-10: Marktaufteilung der technischen Thermoplaste in Europa (2000) /duc00/

Der weltweite Gesamtverbrauch von TPE betrug im Jahr 2000 1,098 Mio. to /cre00/. Demgegenüber stehen die klassischen Elastomere – laut International Rubber Study Group (IRSG)- mit einem Verbrauch im gleichen Zeitraum von 17,85 Mio. to /irs01/. Das International Institute of Synthetic Rubber Producers (IISRP) - eine Organisation der elastomererzeugenden Industrie - bestimmte den weltweiten Verbrauch von Elastomeren auf 15,351 Mio. to für das Jahr 2000 /iis01/. Im Jahr 2005 wird ein Verbrauch von 17,53 Mio. to erwartet. Für den europäischen Markt werden für das Jahr 2000 2,98 bzw. 3,167 Mio. to für das Jahr 2005 angegeben. Das bedeutet ein jährliches Wachstum des europäischen Marktes von 1,2 %. Der Vergleich der Wachstumsraten von Elastomeren und TPE (1,2 % gegenüber 4 %), zeigt, dass die Marktentwicklung im Bereich der TPE noch nicht abgeschlossen ist und sich für den Kunststoffverarbeiter noch Chancen bieten, die Lücke zwischen Thermoplasten und vulkanisierten Kautschuken zu schließen.

Tabelle 2-2: TPE-Verbrauch in Europa 2000 /cre00/

	Verbrauch [1000 to] im Jahr 2000	Wachstumsrate [%] 2000 bis 2004
TPE-S	150	3
TPE-O	150	4
TPE-V	30	10
TPE-U	60	4
TPE-E	20	7
TPE-A	5	6
Summe	415	durchschnittlich 4%

Eine Marktstudie der Unternehmensberatung Frost&Sullivan /fro98/ zeigt das stete Wachstum der Umsätze, die mit den TPE erwirtschaftet werden. Für das Jahr 1998 wurde ein Umsatz in Europa von 1,22 Mrd. US-\$ errechnet. Für das Jahr 2000 wurden 1,44 Mrd. US-\$ erwartet. Die Prognosen bis zum Jahr 2005 zeigen ein jährliches Wachstum von bis zu 6,7 %, so dass dann ein Umsatz von bis zu 1,92 Mrd. US-\$ erzielt werden kann.

Eine weitere Marktstudie /scha01/ prognostiziert ein Wachstum der TPE zwischen 8 und 36 % (je nach Typ). Dabei werden zwei Hauptgründe für diese Entwicklung genannt: Substitution und Mehrkomponentenbauteile. Eine Substitution findet besonders im Bereich des Weich-PVC statt. Formteile aus Weich-PVC sind in der Regel mit dem Problem des Fogging behaftet, das bei einer Produktion aus TPE nicht auftritt. Weitere Vorteile der TPE finden sich im Bereich der Medizintechnik. Hier ermöglicht dieses Material die Wiederverwendung von Produkten, da sie mit einfachen Mitteln sterilisiert werden können. Ein weiterer Vorteil der TPE im Vergleich zu den klassischen Kautschuken ist die Einfärbbarkeit dieses Werkstoffes und die damit verbundene wesentlich größere Designfreiheit.

2.3. Grundlagen der Strahlenvernetzung

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und zur Erhöhung der Medienresistenz können Kunststoffe vernetzt werden. Üblicherweise beruht der Zusammenhalt der Makromoleküle eines Polymeren auf der Wirkung von van-der-Waals-Kräften (Nebervalenzkräfte): Dispersionskräfte, Dipolkräfte und Wasserstoffbrücken-Bindungen. Bei diesen Nebervalenzkräfte handelt es sich um Kräfte mit einer vergleichsweise schwachen Bindungsenergie. Die zwischenmolekularen Kräfte erreichen Bindungsenergien von etwa 8 bis 20 kJ/mol /jar93, men90/. Dagegen besitzen kovalente Bindungen ein Vielfaches dieser

Bindungsenergie. Zum Beispiel hat die bei Polymeren häufige C-C Bindung eine Bindungsenergie von 350 kJ/mol [90].

Die nachträgliche Erzeugung einer kovalenten Bindung in Formteilen lässt sich durch verschiedene Verfahren bewerkstelligen. Besonders die Vernetzung von Polyethylen ist technologisch bedeutend [92, 82]. Dabei werden folgende Verfahren beschrieben: Elektronenstrahlvernetzung, UV-Bestrahlung in Verbindung mit photolytisch spaltbaren Radikalbildnern, thermische Behandlung in Verbindung mit thermisch spaltbaren Peroxiden oder Azoverbindungen, Silanvernetzung und Mikrowellenbestrahlung.

Bei vielen Verfahren muss ein Hilfsstoff bei der Produktion des Formteils zur flüssigen Polymerschmelze beigemischt werden, der bei der entsprechenden Behandlung in Radikale zerfällt und die Makromoleküle zu einer weiteren chemischen Reaktion anregt. Die nun selbst radikalischen Makromoleküle sind dann in der Lage zu vernetzen. Ein Beispiel sind die mit Hilfe von Peroxiden vernetzten PE-Rohre und -Kabel [91]. Die Extrudate durchlaufen direkt nach der Extrusion bzw. Formgebung ein Solebad, in dem sie auf einer Mindesttemperatur gehalten werden. Das Peroxid hat beim Durchlauf durch das Bad ausreichend Zeit zu zerfallen und die Vernetzung zu initiieren. Ein anderer Weg ist die Zugabe von Organosiloxanen [91]. Hier ist die Vernetzung von der Formgebung entkoppelt. Die Extrudate werden in einem späteren Arbeitsschritt mit Hilfe eines temperierten Wasserbades erwärmt. Dort erfolgt nun ohne weitere Eingriffe, abhängig von der Wanddicke, die Vernetzung, welche einige Stunden bis Tage dauern kann [91].

Die Vernetzung kann aber auch durch eine Behandlung des Polymeren mit energiereichen Strahlen geschehen. Dabei wird das Formteil einzeln, oder im Fall von Schüttgütern, in Kartonagen verpackt, mittels eines Fördersystems unter einem β -Strahler (Kathodenstrahlröhre) vorbeigeführt. Vorteile dieser Verfahrensweise [91] sind die schnelle Vernetzung, die gleichmäßige Induzierung der Zerfallsenergie, einfache Dosierung und der damit verbundenen Einstellung des Vernetzungsgrads und einer sehr geringen Temperaturbelastung. Somit besteht unter anderem keine Gefahr der Deformation beim Veredlungsprozess.

Die für die nachträgliche Behandlung vielfältiger Produkte notwendigen Anlagen werden von Unternehmen betrieben, die den Verarbeitern ihre Dienste im Lohnauftrag anbieten. Vorteilhaft wirkt sich dabei die Trennung des Spritzgießprozesses vom Veredlungsverfahren aus (Abbildung 2-11). Beide Verfahren können separat optimiert und unabhängig voneinander den notwendigen Erfordernissen angepasst werden.

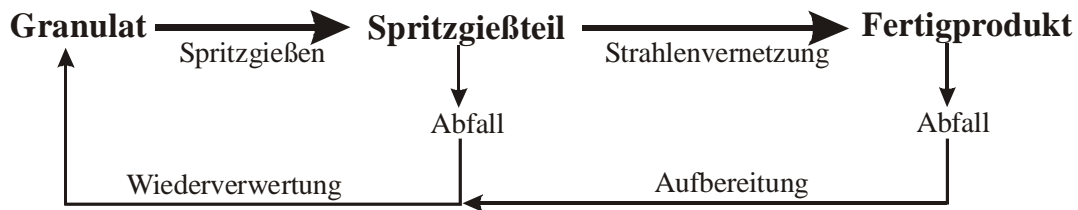
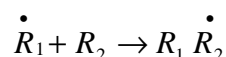


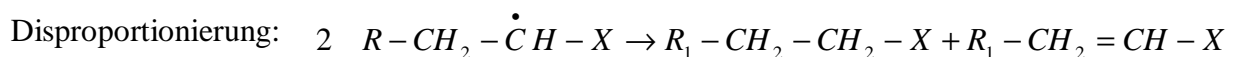
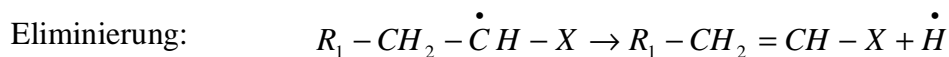
Abbildung 2-11: Prozessablauf strahlenvernetzter Artikel

2.3.1. Strahlenchemie

Die Strahlenvernetzung beruht auf der Wechselwirkung von beschleunigten Elektronen und dem Makromolekül. Bei der Durchdringung des Polymeren wird das Elektron abgebremst. Dabei gibt es Bewegungsenergie an das Material ab und es kommt zu einer radikalischen Wasserstoffabstraktion. Der Zerfall in Radikale bzw. ein Angriff der Strahlung findet vorzugsweise an Doppelbindungen oder Methylgruppen statt. Prinzipiell kann eine Polymerkette durch den Energieeintrag der Bestrahlung in zwei Radikale zerfallen. Die dann auftretenden chemischen Reaktionen entsprechen denen der radikalischen Polymerisation /kir82, heg90/. Die so entstandenen Radikale können zwei Wege einschlagen: zum Einen besteht die Möglichkeit der Reaktion der entstandenen Radikale mit einem benachbarten Makromolekül. Das radikalische Bruchstück verbindet sich mit diesem und gibt den radikalischen Charakter an das Makromolekül ab. Das neue radikalische Ende kann nun wiederum weitere Reaktionen initiieren (Wachstum):



Zum Anderen kann es zum Abbruch der radikalischen Reaktionen kommen. Die Abbruchreaktionen lassen sich in drei unterschiedliche Mechanismen unterscheiden



Im Fall der Vernetzung von PE wird von einer Vernetzungsdichte von 5 Stellen auf 1000 C-Atomen ausgegangen /kir82/.

Bei der Strahlenvernetzung sind einige Randbedingungen zu beachten: Die Vernetzung erfordert die Beweglichkeit der Makromoleküle. Somit findet die Vernetzung vorzugsweise in der amorphen Phase des Polymeren statt. Patel et al./pat74/ konnten durch einen Vergleich

des Vernetzungsverhaltens von HDPE und LDPE nachweisen, dass in der kristallinen Phase zwar Radikale entstehen, diese jedoch nicht zu Vernetzungsstellen führen.

Die Anwesenheit von Sauerstoff (z.B. aus der Umgebungsluft) führt zu einem raschen Ende der radikalischen Kettenreaktion. Die Folge ist ein überwiegender oxidativer Abbau des Werkstoffs /lee93/. Besonders bei der langsamen Vernetzung durch γ -Strahlen - hier kann die erforderliche Bestrahlungsdauer durchaus einige Tage betragen - sollte die Bauteile eine inerte Atmosphäre umgeben. Der Luftsauerstoff hat hier ausreichend Zeit, um aus der Umgebung in den Kunststoff zu diffundieren und zu einem kontinuierlichen oxidativen Abbau zu führen.

Auch Zusatzstoffe in den Polymeren, die üblicherweise den Kunststoffen zugemischt werden, um deren Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften zu verbessern, beeinträchtigen die Vernetzung. Diese Zusatzstoffe (z.B.: Alterungsschutzmittel, Füllstoffe) verringern den Bestrahlungseffekt, da sie als Radikalfänger dienen /abd95/.

Die Vielzahl der Randbedingungen erschwert eine Voraussage der Strahlenvernetzbarkeit eines Kunststoffbauteils. In der Literatur sind folgende Materialien beschrieben, die einer Vernetzung durch Bestrahlung zugänglich sind /set95, ket94/:

PE, EVA, SAN, PS, PVC, PVAL, PA, PUR, PET, PC, PA

Dabei müssen einige Materialien mit Hilfsmitteln bei der Vernetzung unterstützt werden. Im Gegensatz dazu bauen die folgenden Materialien bei einer Bestrahlung durch β -Strahlen ab /set95, ket94/:

PMMA, POM, PTFE, PVDC

Aber nicht nur die Vernetzung des Polymeren, sondern auch der Abbau sind unter Umständen gewünschte Effekte bei der Bestrahlung. So wird zum Beispiel die Depolymerisation von Polytetrafluorethylen (PTFE) durch die Bestrahlung bei der Weiterverarbeitung von Produktionsabfällen genutzt /lee91/. Das üblicherweise hochmolekulare PTFE wird auf diese Weise spröde und erleichtert das Mahlen. Dieses Mahlgut kann dann schließend als Additiv in Kunststoffen für hochwertige Anwendungen eingesetzt werden.

2.3.2. Technologie

Die für die Strahlenvernetzung notwendigen β - oder γ -Strahlen unterscheiden sich besonders im Hinblick auf mögliche Eindringtiefen und der erzielbaren Dosis pro Zeiteinheit

(Dosisleistung). Mit β -Strahlung, bei der es sich um beschleunigte Elektronen handelt, lassen sich in kurzer Zeit hohe Dosen applizieren. Bereits nach einer kurzen Bestrahlungsdauer von wenigen Sekunden ist genügend Energie für eine Vernetzungsreaktion in den zu behandelnden Werkstoff eingebracht. Daraus resultiert eine hohe Produktivität dieses Verfahrens. Wird durch beide Verfahren die gleiche Strahlendosis aufgebracht, so ist der Vernetzungsgrad in beiden Fällen nicht zu unterscheiden /sas89/.

Die Bestrahlungsdosis, d.h. die pro Masseneinheit absorbierte Strahlungsenergie, bestimmt in erster Linie die Eigenschaftsverhältnisse des Produkts. Als physikalische Einheit der Dosis dient die Einheit Gray (Gy). Sie beschreibt die absorbierte Strahlung pro Masseneinheit und ist folgendermaßen definiert: 1 Gy = 1 Joule/kg. Die erforderlichen Bestrahlungsdosen zur Vernetzung liegen je nach Material im Bereich von 50 bis 300 kGy.

In der Kunststoffindustrie kommen vorzugsweise Beschleuniger mit einer Spannung von 0,5 bis 5 MeV zum Einsatz /lee01/. Es ist wichtig anzumerken, dass bei den zur Anwendung kommenden Beschleunigungsspannungen in den bestrahlten Stoffen keine Radioaktivität entstehen kann. Trotzdem erfordert die Bestrahlung spezielle Anlagen, die einen ausreichenden Strahlenschutz gewährleisten. Gleiches gilt für die Behandlung mittels γ -Strahlen /zyb97/.

Die Elektronen besitzen nach Austritt aus dem Beschleuniger und vor dem Eindringen in das Bestrahlungsgut eine nahezu parallele Ausrichtung, die senkrecht zur Förderrichtung des Bestrahlungsgutes liegt. Durch das Auftreffen der Elektronen auf Materieteilchen gibt das Elektron Energie ab, löst Sekundärelektronen aus und ändert seine Richtung (Abbildung 2-12). Die Richtungsänderungen sind statistisch verteilt. Dadurch wird eine homogene Bestrahlung und damit auch chemische Reaktion innerhalb des Bestrahlungsgutes erzeugt, die unabhängig von der Richtung der eindringenden Elektronen ist /heg90/.

Da die Elektronen auf ihrem Weg durch die Materie Energie verlieren, schwindet dementsprechend ihre Fähigkeit, chemische Reaktionen auszulösen. Dies zeigt sich durch eine Verringerung der absorbierten Dosis über der Dicke. Andererseits ist die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung schneller Elektronen geringer als diejenige langsamer Elektronen /heg90/. Dies erklärt das Maximum der Strahlendosis im Innern des Bestrahlungsgutes und nicht zu Beginn des Strahleneintritts. Mit Hilfe der materialunabhängigen Flächenmasse ($m_f = \text{Dicke} \cdot \text{Dichte}$) ergibt sich eine charakteristische Verteilung wie in Abbildung 2-13 gezeigt. Dabei verschiebt sich die relative Tiefendosis, d.h. die absorbierte Strahlung bezogen auf den erzielten Maximalwert, mit steigender Elektronenenergie zu höheren Werten. Für eine ausreichende Vernetzung bzw. einen

ausreichenden Gelgehalt des Bestrahlungsgutes sollte nach Lee /lee93/ eine Minstdosis von 80 % der Maximaldosis erreicht werden.

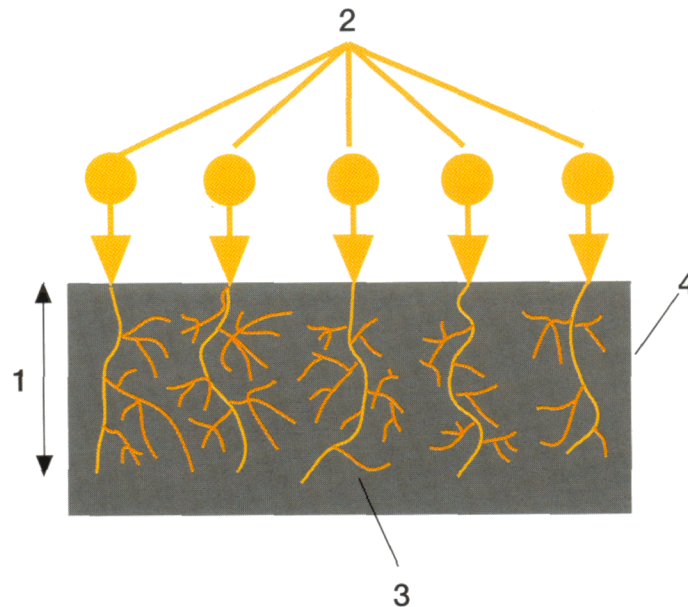


Abbildung 2-12: Eindringen von Elektronen in Materie /bgs01/

(1: Eindringtiefe; 2: Primärelektron; 3: Sekundärelektron; 4: Bestrahlungsgut)

Verschiedene Autoren /bgs01, lee97, ket94/ haben Faustformeln für eine maximale Bestrahlungsdicke in Abhängigkeit der Dichte und Elektronenenergie aufgestellt. Sie liefern in engen Grenzen vergleichbare Werte. Als Beispiel ist die Gleichung nach Kettenbaum /ket94/ aufgeführt. Es handelt sich dabei um eine semiempirische Größengleichung:

$$d = (8 \cdot E - 4) / \rho \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} d: \text{nutzbare Wegstrecke [mm]} \\ E: \text{Elektronenenergie [MeV]} \\ \rho: \text{Materialdichte [g/cm}^3\text{]} \end{array}$$

Sie gilt für eine beidseitige Bestrahlung. Die Eindringtiefe beschränkt sich bei Kunststoffen (Dichte ca. 0,9 bis 1,5 g/cm³) und einer Elektronenenergie von 4,5 MeV auf maximal 21 bis 32 mm. Dagegen erreichen γ -Strahlen in Kunststoffen für die Vernetzung nutzbare Tiefen von bis zu 300 mm /zyb97/. Die meisten Extrusions- und Spritzgießprodukte haben jedoch Wanddicken von maximal 6 mm, so dass die von den Elektronen erreichbaren Tiefen für die Vernetzungsreaktion im Fall von ebenen Formteilen völlig ausreichend ist. Bei der Nachbehandlung von Schüttgütern geschieht die Vernetzung in Kartonagen verpackt, wobei durch die Verpackung hindurch eine gleichmäßige Vernetzung der Formteile erzielt wird /bgs01/.

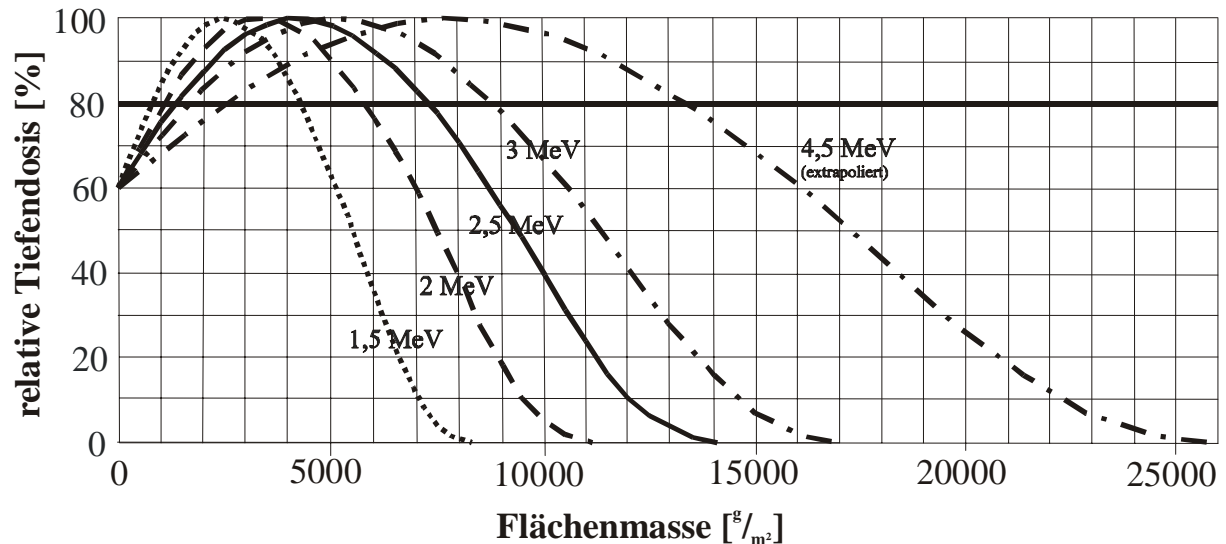


Abbildung 2-13: Tiefendosisverteilung bei Elektronenbestrahlung /heg90/

2.3.3. Vernetzungshilfsmittel

Da bei der Bestrahlung mit Elektronen deutlich höhere Dosisleistungen möglich sind als bei der γ -Bestrahlung, fallen die Behandlungszeiten entsprechend kürzer aus. Um die für einen angestrebten Vernetzungsgrad notwendige Dosis bei der Elektronenbestrahlung weiter herabzusetzen, können Vernetzungshilfen (Additive) eingesetzt werden /pts99/. Diese bilden durch ihren Zerfall schon bei relativ geringen Dosen Radikale, die ihrerseits durch chemische Reaktionen mit den Makromolekülen die Vernetzungsreaktion auslösen. Auf diese Weise werden die Vernetzungshilfen ihrerseits als Brücken in das Makromolekül-Netzwerk eingebaut /cha94/. Die Vernetzungshilfsmittel sind nur in geringen Mengenanteilen erforderlich und häufig in Thermoplasten und thermoplastischen Elastomeren, die für die Strahlenvernetzung abgestimmt sind, als Additiv enthalten /ste91/. Die nachträgliche Vernetzung kann u.a. durch folgende Materialien unterstützt werden /heg90, ket94, lee93, yon91/:

- Tetramethylolmethantetraacrylat (A-TMMT),
- Trimethylolpropantriacyrat (A-TMPT),
- N,N'-m-Phenyloldimaleimid (PhDMI),
- Triallylcyanurat (TAC),
- Triallylisocyanurat (TAIC) sowie
- Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA).

Es handelt sich dabei um Materialien, die auch als Vernetzungsaktivatoren bei der Elastomervernetzung eingesetzt werden. Es sind meistens trifunktionelle ungesättigte

Verbindungen. Diese Stoffe reagieren unterschiedlich auf die Bestrahlung, so dass sich verschiedene Vernetzungsgrade bei gleicher Dosis ergeben /abd95, heg90/. Die oben aufgeführten Stoffe sind in der Regel Flüssigkeiten, die in Kieselsäure gebunden sind. Diese sind schwierig in der Handhabung und zudem oft auch toxisch /ste91/. Aus diesem Grund sind vorcompoundierte Materialien oder Masterbatches für eine Verarbeitung auf konventionellen Kunststoffverarbeitungsmaschinen erforderlich. Als Masterbatch mit einer polymeren Trägersubstanz (LLD-PE oder PA6) sind dabei nur TAIC /pts98/, TAC oder TMPTMA /tra99/ kommerziell erhältlich. Entsprechend der Herstellerangaben lässt sich das TAIC-Batch für alle hier verwendeten Materialien als Zusatzstoff verwenden. Die Strukturformel (Abbildung 2-14) zeigt den trifunktionellen Charakter der Substanz. Dabei bilden die endständigen Vinylgruppen den reaktiven Bereich bei der Vernetzung. Dort entstehen durch die Bestrahlung die radikalischen Bereiche /cha94/.

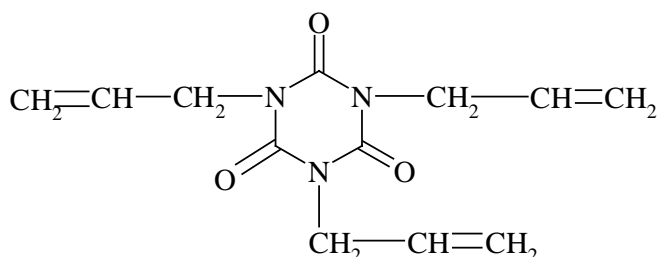


Abbildung 2-14: Vernetzungshilfsmittel Triallylisocyanurat (TAIC) /nip95/

2.3.4. Anwendungen der Bestrahlung

Durch die nachträgliche Strahlenvernetzung kann ein Nachteil der thermoplastischen Elastomeren kompensiert werden: Erstarrte Formteile aus diesem Werkstoff besitzen keine kovalenten Vernetzungsstellen, sondern weisen eine physikalische Vernetzung über eine Verknüpfung der Moleküle in kristallinen Bereichen auf. Die elastomeren Eigenschaften dieser Werkstoffe beruhen auf Nebervalenzbindungen. Deren Wirkung geht mit steigenden Temperaturen zunehmend verloren, was den Gebrauchstemperaturbereich nach oben hin deutlich begrenzt. Thermoplastischen Elastomeren fehlen auch die von den „echten“ Elastomeren her bekannten Dehnungs- und Rückstelleigenschaften bei langzeitiger thermischer und mechanischer Beanspruchung. Eine solche Beanspruchung verursacht eine bleibende Verformung, was sich - z.B. im Falle von Dichtelementen - in einer Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften bzw. einem Versagen äußert. Ein Einsatz eines Formteils z.B. im Motorraum eines PKW scheidet daher bislang aus.

Durch die strahleninduzierte Vernetzung wird das Eigenschaftsprofil von thermoplastischen Kunststoffen, TPE und Elastomeren verändert (Abbildung 2-15). Im Vordergrund stehen hierbei die mechanischen Eigenschaften, da ein direkter Zusammenhang zwischen Festigkeit und Vernetzungsgrad besteht. Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Härte steigen insbesondere bei erhöhten Temperaturbelastungen (Steigerung der Wärmeformbeständigkeit) durch die entstandenen Vernetzungsstellen an /bgs01, ket93, ket94, lee01, lee93, pla93, set95, ste91/. Auch die Alterungs- und Chemikalienbeständigkeit der Kunststoffprodukte werden deutlich erhöht /bgs01/. Die Strahlenbehandlung kann sowohl homogen das ganze Bauteil umfassen als auch lokal differenziert verwendet werden.

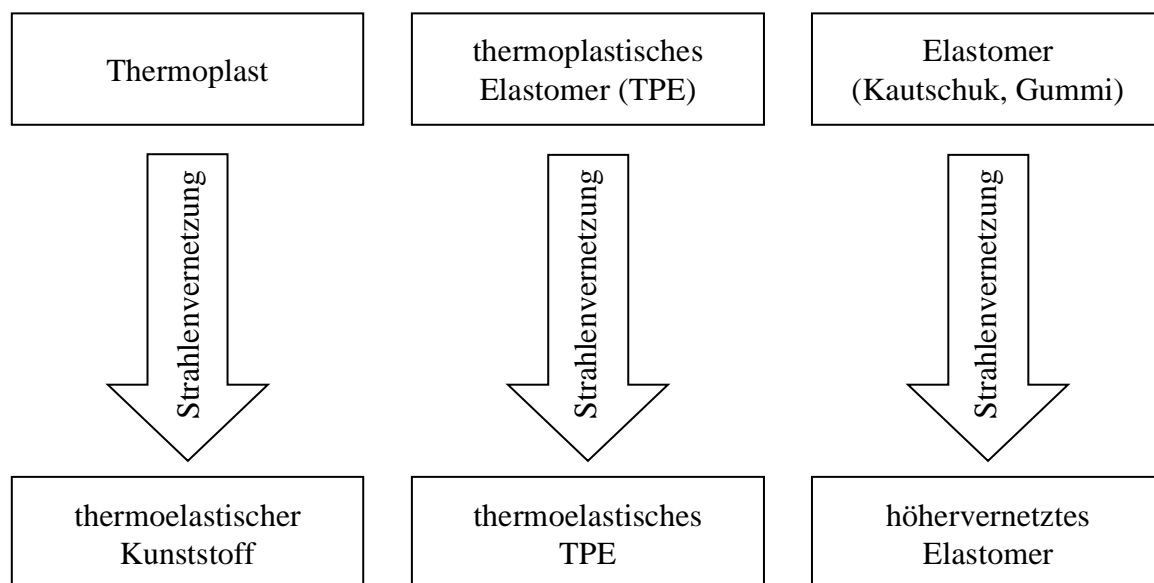


Abbildung 2-15: Umwandlung thermoplastischer in thermoelastische Kunststoffe durch Strahlenvernetzung /ket93/

Die Strahlenvernetzung ist eine bereits etablierte Technik und wird in großem Umfang z.B. bei der Herstellung von Polyolefin-Schäumen, Schrumpffolien, Kabeln und PE-Fußbodenheizungsrohren angewendet /lee01, meh96/. Im Fall der PP-Schäume ist die Vernetzung bereits bei der Herstellung zum Schaum in der Blasenbildungsphase bedeutsam, während sie im Fall der PE-Heizungsrohre zur Anhebung der Wärmeformbeständigkeit angewandt wird, um diese Anwendung für dieses Material zu erschließen.

Die Steigerung der Temperaturbeständigkeit wird am Beispiel eines Bauteilträgers aus PA66 aus dem Bereich der Elektrotechnik deutlich /kan01, ste91/. Das Fertigungsverfahren dieser Elektrobaugruppe setzt voraus, dass die Bauteilträger eine ausreichende Wärmeformbeständigkeit aufweisen, da sie nach der Bestückung mit Halbleiterelementen in

ein heißes Lötbad getaucht werden. Des Weiteren sind solche Bauteile in der späteren Nutzungsphase in der Lage, kurze Temperaturspitzen (z.B. bei Spannungsüberschlägen) schadensfrei zu überstehen, auch wenn diese weit über der Dauergebrauchstemperatur von konventionellem PA66 liegen /pts99/.

Aber nicht nur die Vernetzung der Polymeren kann durch eine Bestrahlung zur Verbesserung beitragen, auch die Pfropfung von Monomeren auf eine vorhandene Polymerkette kann auf diesem Weg zu einer Leistungssteigerung und Funktionalisierung beitragen /cha94, meh95/.

Die typischen Eigenschaften der Thermoplaste werden durch die mit der Bestrahlung verknüpften Vernetzung in Richtung der Elastomere/Duroplaste verschoben. Gleichzeitig mit der Verbesserung der thermischen Eigenschaften verlieren die bestrahlten Bauteile jedoch auch die gute Recyclingfähigkeit, die thermoplastische Formmassen im nicht bestrahlten Zustand auszeichnet. Da die Vernetzung erst nach der Qualitätskontrolle im Anschluss an den Spritzgießvorgang durchgeführt wird, können Abfälle, Fehllose und Angussysteme nach einem einfachen Mahlvorgang direkt wieder dem Herstellungsprozess zugeführt werden. Bereits vernetzte Kunststoffe können in Form von Mahlgut zu 10 bis 20 % der Neuware als Füllstoff beigemischt werden. Bei den Untersuchungen von Kettenbaum /ket94/ sind mit solchen Mengen keine signifikanten Qualitätseinbußen beobachtet worden.

Auch TPE-Formteile werden bereits mit Strahlung nachbehandelt, um die thermischen und mechanischen Eigenschaften zu verbessern /bey91, ket93, set95, zyb97/ Dadurch werden, wie auch bei der nachträglichen Behandlung von Thermoplasten, die Vorteile der thermoplastischen Verarbeitung genutzt und dennoch die Vorzüge eines vernetzten Produktes erreicht.

2.3.5. Beeinflussung von Blends durch Bestrahlung

Eine Gemeinsamkeit der Blends und Mehrkomponentenbauteilen, speziell den Hart/Weich-Verbunden, ist die Mehrphasigkeit. Die Eigenschaften werden von der Wechselwirkung der Kräfte an den Grenzflächen der Komponenten bestimmt. Es existieren bereits zahlreiche Untersuchungen zur Modifikation der Grenzflächen in Blends zur Verbesserung der Materialeigenschaften durch eine Behandlung mit energiereichen Strahlen. Die Ziele und Randbedingungen der Bestrahlung von Blends sind denen einer Behandlung von Hart/Weich-Verbundbauteilen somit durchaus vergleichbar.

In /gis91/ werden die Möglichkeiten einer Bestrahlung verschiedener Blends beschrieben. Dabei wird zwischen einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch eine

Vernetzung in der Grenzfläche der Komponenten und einer Fixierung der Morphologie direkt nach der Extrusion unterschieden.

Im Fall von Mischungen von PP und PP-PE Blockcopolymeren mit einem EPDM /aif90/ zeigten sich mit zunehmender Bestrahlungsdosis verringerte Zugfestigkeiten und Reißdehnungen. Auch die dynamische Belastbarkeit im Schlagpendelversuch zeigte eine deutliche Abnahme mit steigender Bestrahlungsdosis. Hier traten Abbaueffekte und Versprödung durch die Vernetzung in den Vordergrund. Eine chemische Verbindung der thermoplastischen und elastomeren Phase konnte nachgewiesen werden. Auch in /zha91/ konnte gezeigt werden, dass sich eine Vernetzung eines PMMA/PEO-Blends über die Phasengrenze hinweg ergeben kann. Voraussetzung hierfür ist das richtige Mischungsverhältnis der Blendbestandteile.

2.4. Adhäsion

Die kritische Stelle eines Verbundes ist der Übergangsbereich der Materialien. Die dort vorhandene Zwischenschicht muss in der Lage sein, die auftretenden Spannungen von einer Phase in die andere zu übertragen. Dieses Phänomen wird Adhäsion genannt /kin87, poc97, wu82/. Die Adhäsion beschreibt somit einen physikalischen und chemischen Zustand, der sich in einer Übergangsschicht von zwei Phasen ausbildet. Sie beruht auf der molekularen bzw. atomaren Wechselwirkung sich berührender Festkörperoberflächen. Durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen werden diese Phasen zusammengehalten. Dieser Zustand ist charakterisierbar durch die Arbeit zur Überwindung der größten erreichbaren Spannungen in dieser Schicht. Bei Trennung der Phasen werden mindestens zwei neue Grenzflächen zu Luft oder einem anderen Fluid gebildet /bis83/. Sind die Haftkräfte gering, so wird eine Trennung in der Berührungsebene stattfinden (adhäsives Versagen). Bei hohen Haftkräften verlagert sich diese Ebene in den weicheren Teil des Verbundes (kohäsives Versagen). Dabei findet ein Materialübertrag statt, d.h. an der festeren Phase werden nach dem Versagen Partikel der weicheren zu finden sein.

2.4.1. Begriffsklärung „Haftfestigkeit“

Die Haftung ist die resultierende Kraft, die zwei verbundene Körper aufgrund von zwischenmolekularen Wechselwirkungen gegen eine Trennung aufbringen /bis83/. Die erzielte Haftfestigkeit σ_h ist die in der Grenzschicht zur Trennung erforderliche innere Kraft F_i bezogen auf die wahre Oberfläche A_w :

$$\sigma_h = F_i / A_w$$

Da die Werte für die innere Kraft und die wahre Bruchfläche nur sehr schwer oder gar nicht zu bestimmen sind, wird die Haftfestigkeit der nominellen Bruchspannung gleichgesetzt. Die im Zugversuch bestimmte Bruchkraft F_B wird auf die nominelle Querschnittsfläche A_N bezogen.

$$\sigma_v = F_B / A_N$$

Dieser Ausdruck der mechanischen Festigkeit beschreibt eine Summe von unterschiedlichen Haftungsmechanismen. Da strenggenommen keine Haftfestigkeit sondern eine technische Festigkeit gemessen wird, soll anstelle der Haftfestigkeit der Begriff Verbundfestigkeit verwendet werden [83].

2.4.2. Grundlagen der Adhäsion

Die Adhäsion kann nicht zufriedenstellend mit einer einzigen Theorie beschrieben werden. Es existieren mehrere Modellvorstellungen [83, 87], z.B.: mechanische Verankerung, Diffusion, Elektrostatik und Adsorptionstheorie. Eine Haftung von zwei Materialien auf Basis einer mechanischen Verbindung erfordert eine bestimmte Topografie der festen Oberfläche, die durch eine Flüssigkeit benetzt wird. Zur Steigerung der Haftung wird dazu die Oberfläche z.B. durch Erzeugung von Porositäten oder Rauigkeiten hinsichtlich der Geometrie und wirksamen Fläche verändert. Die Elektrostatik hat bezüglich der Beschreibung der Haftung von Polymer - Polymerverbunden keine Bedeutung, da diese Materialien nur eine geringe Dielektrizitätskonstante haben [94]. Die Theorie zur Adsorption besagt, dass die Haftung zweier Materialien aufgrund von zwischenatomaren und -molekularen Kräften stattfindet. Zur Ausbildung einer wirksamen Haftung zweier Polymere ist die Diffusionstheorie von großer Bedeutung [94].

Die Haftungsentstehung bei Polymerverbunden kann durch zwei nacheinander wirksame physikalische Mechanismen erklärt werden (Abbildung 2-16) [97, 94]:

1. Zuerst haften die beiden Flächen nur aufgrund von zwischenmolekularen Kräften wie Dispersions-, Induktions- oder Dipol-Kräften sowie Wasserstoffbrückenbindungen aneinander. Die Haftfestigkeit resultiert in dieser Phase aus dem Benetzungsgrad, wobei ein möglichst großer Anteil der Grenzflächen direkten Kontakt haben soll.
2. Anschließend diffundieren die Makromoleküle in die jeweils gegenüberliegende Grenzfläche und bilden Verschlaufungen (Interdiffusionsschicht). Voraussetzung ist eine ausreichende Beweglichkeit der Moleküle, um letztlich eine ausreichende gegenseitige Eindringtiefe zu erreichen.

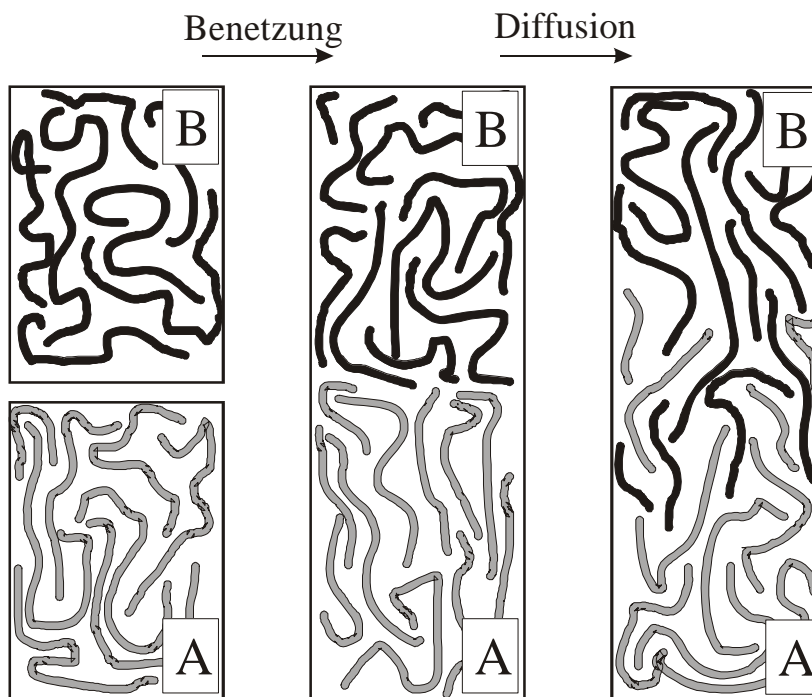


Abbildung 2-16: Phasen der Verbundbildung aus den Polymeren A und B /jab94/

Die Idee dieser Untersuchung bestand nun darin, die ineinander diffundierten Moleküle durch eine strahleninduzierte Vernetzung dauerhaft miteinander zu verbinden.

Benetzung

Für eine ausreichende Haftung bei der Benetzung müssen die Moleküle der Verbundpartner in engem Kontakt stehen. Beim Kontakt der Polymerschmelzen beim Mehrkomponentenspritzgießen sorgen die Nebenvaleanzkräfte für die erste Haftung. Diese Kräfte haben eine Bindungsenergie von 2-20 kJ/mol und eine Reichweite von 0,3-1 nm /ehr99/. Die geringe Reichweite erfordert eine entsprechende Annäherung der Makromoleküle, die in der Größenordnung von 50 nm /wu82/ oder niedriger liegen sollte. Dem gegenüber stehen die Hauptvalenzbindungen im Molekül mit einer Bindungsenergie von 40-800 kJ/mol und einer Reichweite der Kräfte von 0,075-0,3 nm /ehr99/.

Die Annäherung der Verbundpartner wird durch die Fähigkeit zur Benetzung des Substrates durch die schmelzefflüssige Phase bestimmt. Dies kann durch die Oberflächenspannung quantifiziert werden. Die Messung der Oberflächenspannung ist ein direkter Weg, die wirkenden intermolekularen Kräfte an der Oberfläche zu messen /kin87/.

Die Oberflächenenergie (=Oberflächenspannung) ist wie folgt definiert:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T,n}$$

(mit γ : Oberflächenspannung; G: freie Gibbssche Energie; A: Fläche; T: Temperatur; p: Druck; n: Molmenge im System)

Die Trennung der Materialien 1 und 2, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, erfordert die Adhäsionsarbeit W_a . Diese wird durch die Oberflächenspannungen γ_1 , γ_2 und der Grenzflächenspannung γ_{12} bestimmt.

$$\begin{aligned} W_a &= \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \\ \Leftrightarrow \gamma_{12} &= \gamma_1 + \gamma_2 - W_a \end{aligned}$$

In der Regel sind die Nebenvalenzkräfte in erster Näherung /poc97/ linear additiv, d.h. die Adhäsionsarbeit W_a lässt sich in einen dispersen (d) Anteil, der durch die nicht polaren Kräfte hervorgerufen wird, und einen polaren (p) Anteil, wie Dipol-, Induktionskräfte oder Wasserstoffbrücken, trennen. Damit ergibt sich die Grenzflächenspannung zu:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_a^d - W_a^p$$

Wu /wu82/ geht für γ_{12} von der Gleichung des harmonischen Mittels aus und erhält damit die folgende Gleichung für die Grenzflächenenergie. Sie ist insbesondere für Kombinationen von Materialien mit geringer freier Oberflächenenergie (< 100 mJ/m² z.B. Polymere, Flüssigkeiten /kin87/) gültig :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p}$$

Im Gegensatz dazu benutzen Owens und Wendt das geometrische Mittel zur Berechnung der Grenzflächenspannung /owe69/. Sie gilt für Kombinationen von Materialien hoher freier Oberflächenenergie (> 500 mJ/m² z.B.: Metalle /kin87/) mit solchen geringer freier Oberflächenenergie (Polymere) :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2}$$

Zur praktischen Bestimmung der Oberflächenspannungen γ_i werden Randwinkelmessungen durchgeführt. Dabei wird ein Tropfen einer bestimmten Flüssigkeit auf das Substrat getropft und der entstehende Randwinkel gemessen (Abbildung 2-17). Die Beziehung zwischen Randwinkel und Spannung gibt die Young'sche Gleichung /wu82/wieder:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

(mit: l: liquid (Flüssigkeit), v: vapor (Gasphase), s: solid (Festkörper))

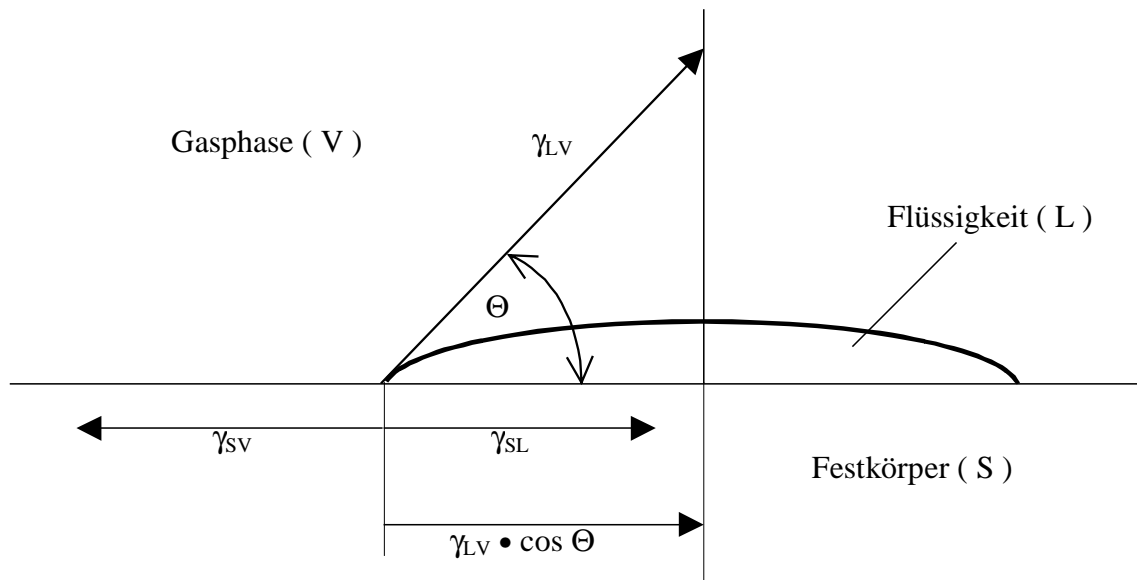


Abbildung 2-17: Ausbildung des Randwinkels bei Benetzung eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit /bri96/

Mit Hilfe der Young'schen Gleichung ergeben sich die gesuchten Oberflächenspannungen, wobei die unbekannte Grenzflächenspannung γ_{SL} eliminiert wird:

Verfahren nach Wu:

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p}$$

Verfahren nach Owens und Wendt: $\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p)^{1/2}$

Durch eine Randwinkelmessung von zwei in ihrer Polarität unterschiedlichen Testflüssigkeiten können die Größen γ_{SV} , γ_{SV}^p und γ_{SV}^d bestimmt werden. Die Spannungen der Testflüssigkeiten γ_{LV} , γ_{LV}^p und γ_{LV}^d sind bekannt. Die Lösung der Gleichungen ist in /wu82/ beschrieben.

Eine weitere Methode zur Berechnung der Oberflächenenergie aus Randwinkelmessungen ist die Good-van-Oss Auswertung /and00/:

Verfahren nach Good van Oss:

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+})$$

(mit γ_{LW} : apolarer Anteil; γ^- : Base-Anteil; γ^+ : Säure-Anteil der Oberflächenspannung)

Dabei beschreibt der erste Summand die apolaren Wechselwirkungen (Lifshitz- Van der Waals-Kräfte), die weiteren Terme die polaren Wechselwirkungen (Säure-Base-Komponente). Um diese Methode zu verwenden, werden mindestens drei Flüssigkeiten benötigt.

Ein Zusammenhang von Oberflächenspannung und Verbundhaftung konnte in mehreren Untersuchungen bereits nachgewiesen werden. Brinkmann /bri96/ und Kuhmann /kuh99/ konnten nachweisen, dass eine gute Haftfestigkeit bei annähernd gleichen Oberflächenspannungen der Verbundpartner auftritt.

Die Oberflächenspannung ist kein konstanter Wert, sondern kann durch folgende Parameter beeinflusst werden /wu82, jar93/:

- Temperatur
- Molekulargewicht
- Additive
- Kristallinität
- chemischer Aufbau (z. B.: Blockcopolymere)

Diffusion

Die Diffusion beschreibt das Vermischen von zwei Materialien auf molekularer Ebene. Dies wird durch das zweite Fick'sche Gesetz beschrieben (eindimensionale Formulierung in x-Richtung) /wu82/:

$$\left(\frac{dc}{dt} \right)_x = \frac{d}{dx} D \left(\frac{dc}{dx} \right)_t$$

(mit: D: Diffusionskoeffizient, c: Konzentration, t: Zeit)

Das Ausbilden einer Interdiffusionsschicht wird durch die Thermodynamik der beiden Polymere bestimmt, d.h. die beiden Stoffe sollten im Idealfall verträglich sein. Zwei Substanzen sind verträglich, wenn sich beide Komponenten auf molekularer Ebene durchdringen können /bot93/. Zwei verschiedene Polymere sind üblicherweise aufgrund ihrer langen Ketten nicht kompatibel. Zusätzlich behindert die hohe Viskosität ein gegenseitiges Durchdringen, so dass ein Transport vollständiger Makromoleküle über die Grenzfläche hinweg ausgeschlossen werden kann /wu82/. Stattdessen konnte der Austausch von Molekülsegmenten beobachtet werden. Dies ist nur dann möglich, wenn die freie

Mischungsenthalpie G , die sich aus dem enthalpischen Anteil H und aus entropischen Anteil S zusammensetzt, beim Mischungsvorgang reduziert werden kann, d.h. kleiner Null wird.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m < 0$$

mit $\Delta S_m = -R(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$

und $\Delta H_m = \frac{RTV}{\bar{v}_r} \chi_{12} \phi_1 \phi_2$

(mit: T : Temperatur; Φ_i : Volumenanteil der Komponente i ; R : allgm. Gaskonstante; V : Gesamtvolumen; χ : Flory-Huggins Interaktionsparameter; N : Molzahl; M : Molekulargewicht; M_c : kritisches Molekulargewicht; v_r : molares Volumen einer Wiederholungseinheit)

Die Entropie beschreibt den Grad der Unordnung in einem System. Im Fall von Polymeren mit ihren langen Makromolekülen werden mit wachsender Länge die Freiheitsgrade einer Neuordnung deutlich gesenkt (ΔS_m ist klein). Das bedeutet, dass für eine thermodynamische Mischbarkeit Polymere erforderlich sind, die jeweils eine negative oder nur schwach positive Mischungsenthalpie aufweisen.

Daraus ergibt sich für ein System zweier Kunststoffe mit gleichem Molekulargewicht, Molvolumen und Dichte die freie Mischungsenthalpie :

$$\Delta G_m = \frac{\rho RTV}{M_c} \left[\frac{M_c}{M} (\phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2) + 2\phi_1 \phi_2 \right]$$

(mit $M_c = \frac{2\rho \bar{v}_r}{\chi_{12}}$)

Für eine stabile einphasige Struktur muss für die Mischung von Polymeren gelten:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2} \right)_{p,T} \geq 0$$

Das Maß der Interdiffusion zwischen zwei Polymeren ist direkt proportional zum Flory-Huggins Interaktionsparameter χ_{12} [jab94, gen81]. Nach Hildebrandt [hil62] kann der Interaktionsparameter über den Löslichkeitsparameter bestimmt werden:

$$\chi_{12} = \frac{\bar{v}_r}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

daraus ergibt sich für das kritische Molekulargewicht M_c :

$$M_c = \frac{2\rho RT}{(\delta_1 - \delta_2)^2}$$

Die Berechnung des kritischen Molekulargewichtes M_c macht deutlich, bei welchem Verhältnis eine Mischung noch möglich ist.

In kompatiblen Systemen ist die Interdiffusion unter anderem signifikant abhängig von Temperatur, Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Kristallinität und Molekularstruktur /jab94/. Bereits kleine Änderungen in der Struktur, z.B. Deuterierung oder Taktizität, können die Diffusion beeinträchtigen. Auch die Zugabe von Additiven (z.B. Plastifikatoren) und Füllstoffen verändert das Verhalten deutlich /jar93/.

Bei kompatiblen Systemen bewegt sich die Interdiffusionsdicke im Bereich von Mikrometern, während sie bei inkompatiblen Kombinationen in der Größenordnung von 10 bis 1000 Ångström liegt /jab94, let69, sto89/. Für die Grenzschichthaftfestigkeit zwischen unterschiedlichen Materialien bedeutet das, dass jede Materialpaarung eine Übergangszone ausbildet, in der die Moleküle beider Seiten ineinander eingedrungen sind (Interdiffusion). Es entsteht also auch bei Materialien, die kaum aneinander haften, eine Übergangszone zwischen den beiden Komponenten, in der die Moleküle sich infolge der gegenseitigen Durchdringung in geringem Abstand aneinander lagern.

Die Verschlaufung der Moleküle ist auch sichtbar an den Bruchbildern von Zugversuchen. Bei einem rein adhäsiven Versagen, bei dem keinerlei Diffusion und Verschlaufung stattgefunden hat, werden die beiden neuen Grenzflächen ausschließlich aus den jeweiligen Materialien bestehen. Bei einem kohäsiven Versagen wird der Bruch durch eines der beiden Materialien verlaufen. Ein Mischbruch wird durch die Grenzfläche der Verbundpartner verlaufen, aber es werden Materialpartikel des gegenüberliegenden Stoffes auf der Bruchfläche zu finden sein.

2.5. Haftungsverbesserung durch Verträglichkeitsvermittler

Die Verbesserung der Phasenankopplung ist ein wesentlicher Bestandteil der Herstellung von Blends aus thermodynamisch unverträglichen Polymeren. Merkmal einer solchen Mischung ist die Separation der Bestandteile in Teilchen größer als $1\mu\text{m}$. Diese grobe Morphologie bewirkt eine deutliche Verschlechterung der Eigenschaften des Materials. Hier wird eine Reduktion der Grenzflächenspannung und eine bessere Phasenankopplung durch Verträglichkeitsvermittler notwendig, damit sich eine Teilchengröße nach der Mischung unterhalb von $1\mu\text{m}$ einstellt. Die Ankopplung beruht auf einer physikalischen Wechselwirkung oder einer chemischen Bindung der beiden Materialien. In /schm01/ sind drei grundsätzliche Mechanismen beschrieben: im ersten Fall wird ein statistisches Copolymer in die Grenzfläche der beiden Phasen gebracht. Dieses Copolymer besteht aus Monomerbausteinen der beiden Komponenten, die dann jeweils mit ihrer Phase

wechselwirken können. Eine wirksamere Möglichkeit besteht in der Verwendung eines Blockcopolymeren, das ebenfalls aus den Monomerbausteinen der beiden Materialien aufgebaut ist. Hier sind die Molekülsegmente in der Lage, teilweise in die jeweilige Phase zu diffundieren und so Verschlaufungen, also mechanische Verhakungen, zu bilden. Im dritten Fall werden modifizierte Polymere verwendet, die mittels funktioneller Gruppen zu einer chemischen Reaktion in der Lage sind. Diese funktionellen Gruppen sind vorher auf den Verträglichkeitsmacher gepfropft worden. Es handelt sich oft dabei um Polyolefine, die mit Maleinsäureanhydrid-, Glycidylmethacrylat- oder Acrylsäure-Elementen versehen wurden. Diese Gruppen können mit Hydroxyl- oder Carboxyl-Endgruppen reagieren und so eine dauerhafte und belastbare Verbindung zwischen den Phasen ermöglichen. Die verminderte Grenzflächenspannung bewirkt zudem eine feinere Morphologie. Dieser Effekt und die bessere Ankopplung der Phasen erzeugen technisch verwendbare Blends.

2.6. Einfluss der Prozessparameter auf die Verbundhaftung

Während der Verbundherstellung im Spritzgießverfahren haben sowohl die Benetzung als auch die anschließende Interdiffusion der Molekülketten der Komponenten in der Grenzschicht Einfluss auf die erzielbare Haftfestigkeit. Diese Prozesse werden durch die Materialeigenschaften und Temperaturen beeinflusst. Das bedeutet, dass die Prozess- und Verfahrensparameter, neben der Auswahl geeigneter Materialien, von entscheidender Bedeutung für die Haftung der Komponenten sind. Zahlreiche Untersuchungen /bri96, jar93, kuh99/ zeigten den Einfluss der Maschineneinstellparameter, besonders der Temperaturen und der Grenzflächengeometrie in Abhängigkeit der Materialwahl. Brinkmann /bri96/ konnte durch eine Varianzanalyse zeigen, dass auch die Werkzeugtemperatur einen Einfluss auf die Verbundhaftung hat. Auch die Massetemperatur der zweiten aufgespritzten Komponente zeigte einen Einfluss. Es wurde jedoch festgestellt, dass die Richtung einer Prozessparametervariation zur Verbesserung der Verbundhaftung von der Materialkombination abhängt. Dies konnte auch durch Untersuchungen von Kuhmann /kuh99/ bestätigt werden. Zusätzlich wurde dort der Einfluss der Verzögerungszeit, d.h. der Abstand der Einspritzphasen der beiden Komponenten, auf Hart/Hart-Verbindungen nachgewiesen. Zur Steigerung der Verbundhaftung sollte der zeitliche Abstand der Einspritzphasen möglichst gering sein. Dies wurde auf die fortgeschrittene Abkühlung des zuerst eingespritzten Materials zurückgeführt. Bei Hart/Weich-Verbunden konnte allerdings keine Abhängigkeit erkannt werden. Andere Verfahrensparameter, wie Nachdruckhöhe oder Einspritzgeschwindigkeiten, zeigten keine signifikanten Einflüsse auf die Verbundhaftung.

2.7. Zusammenfassung des Kenntnisstandes

Die Mehrkomponententechnik ermöglicht durch die Kombination mehrerer Werkstoffe in einem Bauteil die Integration zahlreicher Funktionen in einem Bauteil. Die Möglichkeit eines weichen und somit beweglichen Segmentes kann beispielsweise durch den Einsatz von TPE erreicht werden. Die dabei auftretenden Haftungsprobleme der unterschiedlichen Kunststoffe in diesen Hart/Weich-Verbunden können durch konstruktive Maßnahmen oder über eine chemische Modifikation der Polymere mit haftvermittelnden Substanzen umgangen werden.

Wesentlich für die Adhäsion der in der Regel thermodynamisch unverträglichen Verbundpartner sind die aufeinanderfolgenden Phasen der Benetzung und der Diffusion. Bisherige Untersuchungen zeigten, dass unter anderem durch die Materialeigenschaft „Oberflächenenergie“ und die Prozeßgröße „Verarbeitungstemperatur“ die Verbundbildung bestimmt wird. Dabei durchdringen sich die Polymerketten in unterschiedlichem Maße. Hier besteht über die kovalente Verknüpfung der diffundierten Molekülsegmente ein Potenzial zur Erhöhung der Verbundfestigkeit. Diese Vernetzung kann mit Hilfe von energiereichen α - oder β -Strahlen durchgeführt werden, wodurch sich zusätzlich zahlreiche Materialeigenschaften der thermoplastischen Kunststoffe verbessern. Somit ergibt sich eine Möglichkeit zur nachträglichen Verbesserung der Bauteileigenschaften im Gegensatz zu den konstruktiven und chemischen Modifikationen im Vorfeld der Bauteilherstellung. Eine Untersuchung des Einflusses von Bestrahlung, Verfahrensparameter und Materialkombination auf die Verbundeigenschaften und die resultierenden Eigenschaften der TPE erscheint somit sinnvoll.

3. Versuchsdurchführung

Zur Bestimmung der Auswirkungen der Elektronenbestrahlung auf die Eigenschaften von Polymeren und insbesondere der Verbundeigenschaften von Polymerkombinationen, wurden drei praktische Untersuchungsreihen durchgeführt. In den ersten Beiden wurden die Verbundhaftung an einem geeigneten 2K-Probekörper untersucht. Dabei wurde in Hart/Hart- und Hart/Weich-Kombinationen unterschieden. Der dritte Versuchsblock beschäftigte sich mit den Auswirkungen der Bestrahlung auf die thermoplastischen Elastomere.

3.1. Verwendete Materialien

Die Auswahl der Materialien für diese Untersuchung wurde in Anlehnung an Tabelle 1-1 (Seite 2) durchgeführt. Es ist dabei eine besondere Einschränkung der Verbundhaftung der technischen Thermoplaste PBT, PC und ABS zu den TPE zu erkennen. Auch für Polyamide, die nach dieser Tabelle mit allen TPE kombinierbar sind, sind in der Regel Spezialtypen erforderlich um eine ausreichende Haftung zu erzielen. Bei der Auswahl der Materialtypen wurde nach Möglichkeit auf die Vermischung mit Additiven, wie Füllstoffen, UV- oder Wärme-Stabilisatoren verzichtet, da diese den Bestrahlungseffekt drastisch vermindern können. Daraus ergab sich für die Thermoplaste in diesen Untersuchungen die in Tabelle 3-1 aufgeführte Auswahl.

Tabelle 3-1: Als „Hartkomponenten“ verwendete Thermoplaste

Kurzzeichen	chemische Bezeichnung	Handelsname	Hersteller
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte	Lupolen 5261Z	Basell
PE-LD	Polyethylen niedriger Dichte	Lupolen 1800H	Basell
PP	Polypropylen	Hostalen 1080S	Basell
PP-GF	Polypropylen (30% Glasfaseranteil)	Hostacom G3N01	Basell
PBT	Polybutylenterephthalat	Vestodur X9410	Degussa
PA66	Polyamid 66	Ultramid A3K	BASF
ABS	Acrylnitril/Butadien/Styrol-Terpolymer	Terluran 997 VE	BASF

Bei den ausgewählten Materialien handelt es sich um handelsübliche Kunststoffe, die in der Regel als Konstruktionswerkstoff für technische Bauteile verwendet werden. Sie werden durch Spritzguss- und zum Teil auch durch Extrusionsverfahren in großem Maße verarbeitet. Eine Besonderheit bildet das Material PBT (VestodurX9410). Es ist ein für die Strahlenvernetzung vorbereitetes Material, das mit einem elektronenstrahlsensitiven

Monomer copolymerisiert ist /kan01/. Weitere Ausnahmen bilden die ausgewählten Polyethylene. Sie zählen nicht zu den technischen Kunststoffen, haben jedoch nachgewiesenermaßen /heg90/ die Eigenschaft leicht durch eine Elektronenbestrahlung zu vernetzen. Es bestand somit die Möglichkeit, mit Hilfe dieser Materialien die Auswirkungen dieser Behandlung auf die Verbundhaftung im Vergleich zu anderen Verfahren und Materialkombinationen einzuordnen.

Aus dem kommerziellen Angebot der thermoplastischen Elastomere wurde jeweils ein Vertreter jeder Materialklasse (vgl. Abbildung 2-3) gewählt. Es handelt sich hier um Materialien ohne oder nur mit geringen Additivanteilen. Für die Untersuchungen der Hart/Weich-Verbunde wurden die Materialien der Tabelle 3-2 und Tabelle 3-3 verwendet. In weiterführenden Untersuchungen zum Materialverhalten der TPE nach einer Bestrahlung wurden die Materialien der Tabelle 3-2 herangezogen. Die Verarbeitungstemperaturen in dieser Untersuchung richteten sich nach den Angaben der Hersteller (Anhang D). Nach /bri96, kuh99/ ist eine hohe Verbundhaftung mit einer hohen Massetemperatur der Komponenten verknüpft. Daher wurden für die TPE stets die maximalen Temperaturen gewählt.

Tabelle 3-2: Detailliert untersuchte thermoplastische Elastomere (TPE)

Kurzzeichen	chemische Bezeichnung	Handelsname	Härte (Prospektangabe)	Hersteller
TPE-U1	Polyetherester-Polyurethan	Desmopan 588	88 Shore A (33 D)	Bayer
TPE-U2	Polyester-Polyurethan	Elastollan C 80 A 10000	82 Shore A	Elastogran
TPE-V	PP / EPDM Blend	Santoprene 201-80	80 Shore A	AES
TPE-A	Polyetherblockamid	Vestamid E40	40 Shore D	Degussa

Tabelle 3-3: Weitere verwendete TPE

Kurzzeichen	chemische Bezeichnung	Handelsname	Härte (Prospektangabe)	Hersteller
TPE-U3	Polyether-Polyurethan	Elastollan LP9175	65 Shore A	Elastogran
TPE-U4	Polyether-Polyurethan	Elastollan LP9232	65 Shore A	Elastogran
TPE-S1	SEBS (für PBT haftungsmodifiziert)	Thermolast TC6 MGA	63 Shore A	Kraiburg
TPE-S2	SEBS (für PA haftungsmodifiziert)	Thermolast HTC 8475/32	63 Shore A	Kraiburg
TPE-E	Polyester	Hytrell 4556	86 Shore A (45 D)	DuPont

Zur Unterstützung der Vernetzungsreaktion bei der Bestrahlung wurde bei Bedarf den Polymeren Triallylisocyanurat (TAIC, vgl. Kapitel 2.3.3) zugemischt. Dies wurde in Form des Masterbatches „BETALINK-Master IC/W60LLDPE“ /pts98/ der Firma PTS, Adelshofen, realisiert. Es handelt sich dabei um ein in LLD-PE gebundenes TAIC mit einem Wirkstoffgehalt von 60%. Es besitzt eine gute Verträglichkeit mit zahlreichen Polyamiden, PE-Typen und PBT, so dass eine gute Durchmischung und damit auch Verteilung des Wirkstoffs bei der Plastifizierung im Spritzaggregat ermöglicht wird. Laut Hersteller ist eine Zugabe zwischen 1 und 5 Massen-% zum Thermoplasten erforderlich. Da dieses Material in Granulatform vorlag, konnte es mit den Spritzgussmassen manuell gemischt und anschließend gemeinsam in den Maschinentrichter gegeben werden. Für die Versuche am 2K-Schulterstab wurde 5% zugemischt. Die Probekörper zu den TPE-Untersuchungen enthielten 2 bzw. 5% TAIC.

3.2. Probekörper

3.2.1. Probekörpergeometrie

Die wesentliche Bedingung für die aussagekräftige Prüfung der Verbundeigenschaften ist die reproduzierbare Herstellung einer Grenzfläche zwischen den Komponenten. Da es für Zweikomponentenbauteile kein genormtes Prüfverfahren gibt, wurde hier ein modifizierter Zugstab verwendet. Die Abmessungen wurden der DIN EN ISO 3167 angelehnt. Die beiden Schulterbereiche bestehen hier aus der Hartkomponente, während das Mittelteil aus einem TPE besteht (Abbildung 3-1). Diese Anordnung ermöglicht eine sichere Einspannung beim Zugversuch im Bereich der Schultern der Probekörper, eine unproblematische Krafteinleitung über die Hart-Komponente und eine symmetrische Verformung. Der Mittelbereich wird im Spritzgießwerkzeug über einen Kernzug realisiert. Gegen diesen wird im ersten Verfahrensschritt die Hartkomponente gespritzt und bildet - entsprechend der Schiebergeometrie - eine definierte Fläche aus. In einem weiteren Verfahrensschritt wird das Material für die Mittelkomponente gegen die bereits erstarrte Grenzfläche der Schultern gespritzt. So konnte die Verbundfestigkeit an einer definierten und reproduzierbaren Grenzfläche geprüft werden. Erst die Erfüllung dieser Randbedingung machte eine Auswertung der Zugversuche möglich. Die Abmessungen des Probekörpers sind Abbildung 3-1 zu entnehmen.

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der TPE nach der Bestrahlung, wurde aus den Materialien der Tabelle 3-2 Platten der Größe 100*100*3 mm³ gespritzt und im Anschluss daran bestrahlt. Das Werkzeug besitzt eine Filmanguss, so dass die Kavität durch eine parallele Fließfront gefüllt wird. So bestand die Möglichkeit, den Einfluss der

Strömungsrichtung beim Spritzgießen auf die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen (Abbildung 3-2). Aus den Platten wurden Zugstäbe der Form S2 nach DIN 53504 gestanzt. Diese Form des Zugstabes wird zur Prüfung klassisch vernetzter Elastomere verwendet, zu denen die TPE bzgl. des mechanischen Verhaltens eine große Ähnlichkeit besitzt. Die Bezeichnung der Stäbe ergab sich aus der Lage relativ zur Strömungsrichtung. Falls nicht anders bezeichnet wurden die Proben aus der parallelen Position verwendet. Darüber hinaus wurden einige Materialien auch direkt als Zugstab dieser Geometrie S2 gespritzt. Hier ließen sich die Einflüsse des Strömungsprofils in der Kavität auf die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu den aus Platten gestanzten Proben aufzeigen.

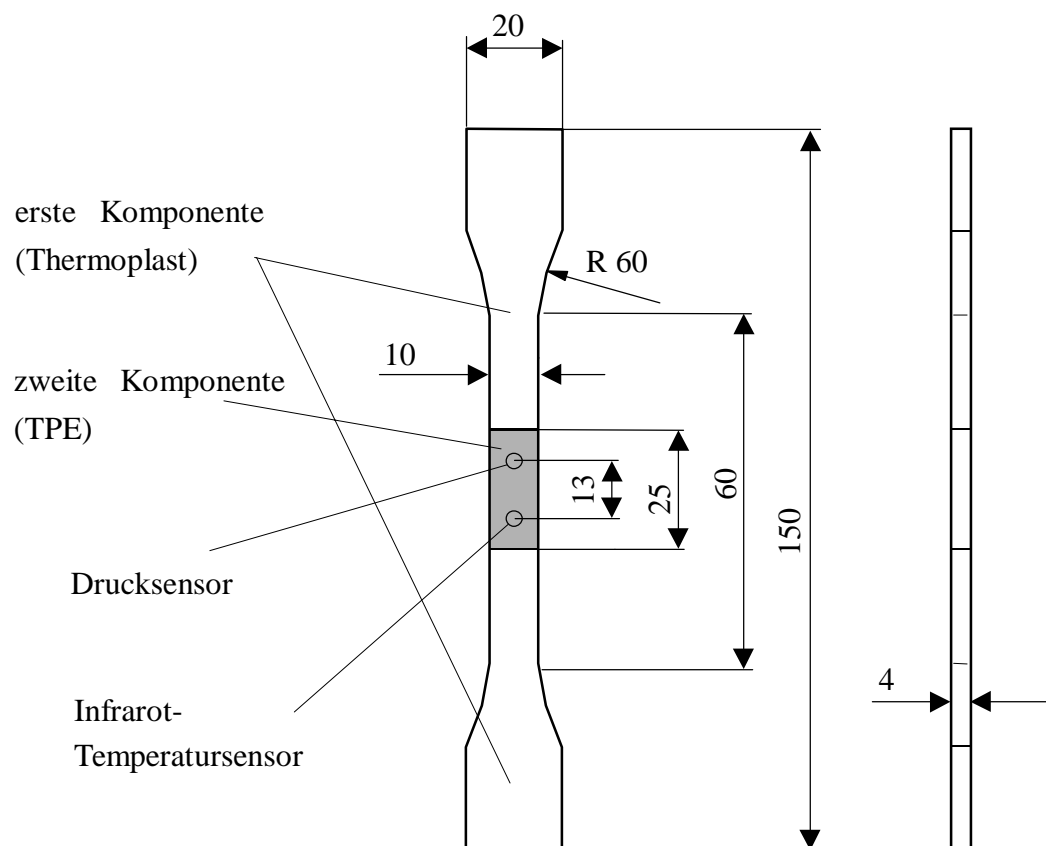


Abbildung 3-1: 2K-Probekörpergeometrie in Anlehnung an DIN EN ISO 527 (Maße in mm)

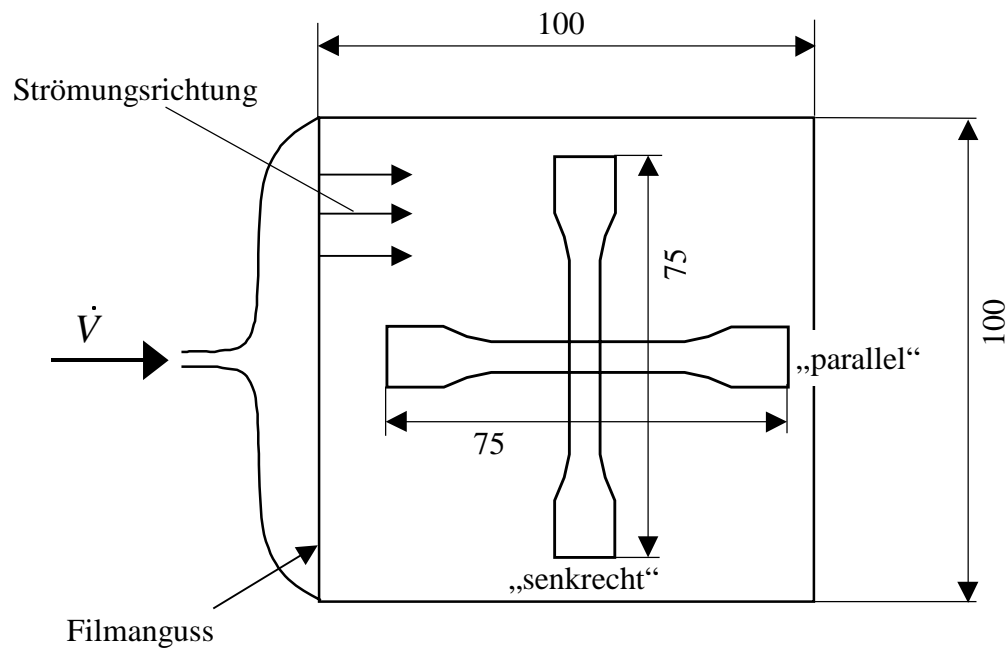


Abbildung 3-2: Probenentnahme aus der spritzgegossenen Platte (Maße in mm, Dicke 3,2 mm)

3.2.2. Herstellung des 2K-Zugstabes

Zur Fertigung des 2K-Zugstabes mit dem beschriebenen TPE-Zwischenstück ist ein Werkzeug erforderlich, welches die zentrale Einspritzung der TPE-Komponente erlaubt, während von beiden Enden her die thermoplastische Komponente eingespritzt werden kann. Für dieses Zwischenstück ist im Werkzeug ein beweglicher Schieber eingebaut. Der Schiebermechanismus gewährleistet eine definierte Kontaktgeometrie zwischen beiden Komponenten. Dieser Schieber ist mit einem separaten Hydraulikzylinder verbunden, der am Werkzeug befestigt ist. Über die Maschinensteuerung der Spritzgießmaschine wird dieser aktiviert. Die für diese Untersuchung verwendete Spritzgießmaschine (Klöckner Ferromatik Desma FX75-2F) hat zwei Plastifizieraggregate, die unabhängig voneinander regelbar sind.

Das hier realisierte Werkzeugkonzept entspricht dem in Kapitel 2.1 beschriebenen core-back-Verfahren. Ein Zyklusablauf für diese Modellgeometrie ist, wie das Flussdiagramm in Abbildung 3-3 zeigt, in sieben Schritte unterteilt:

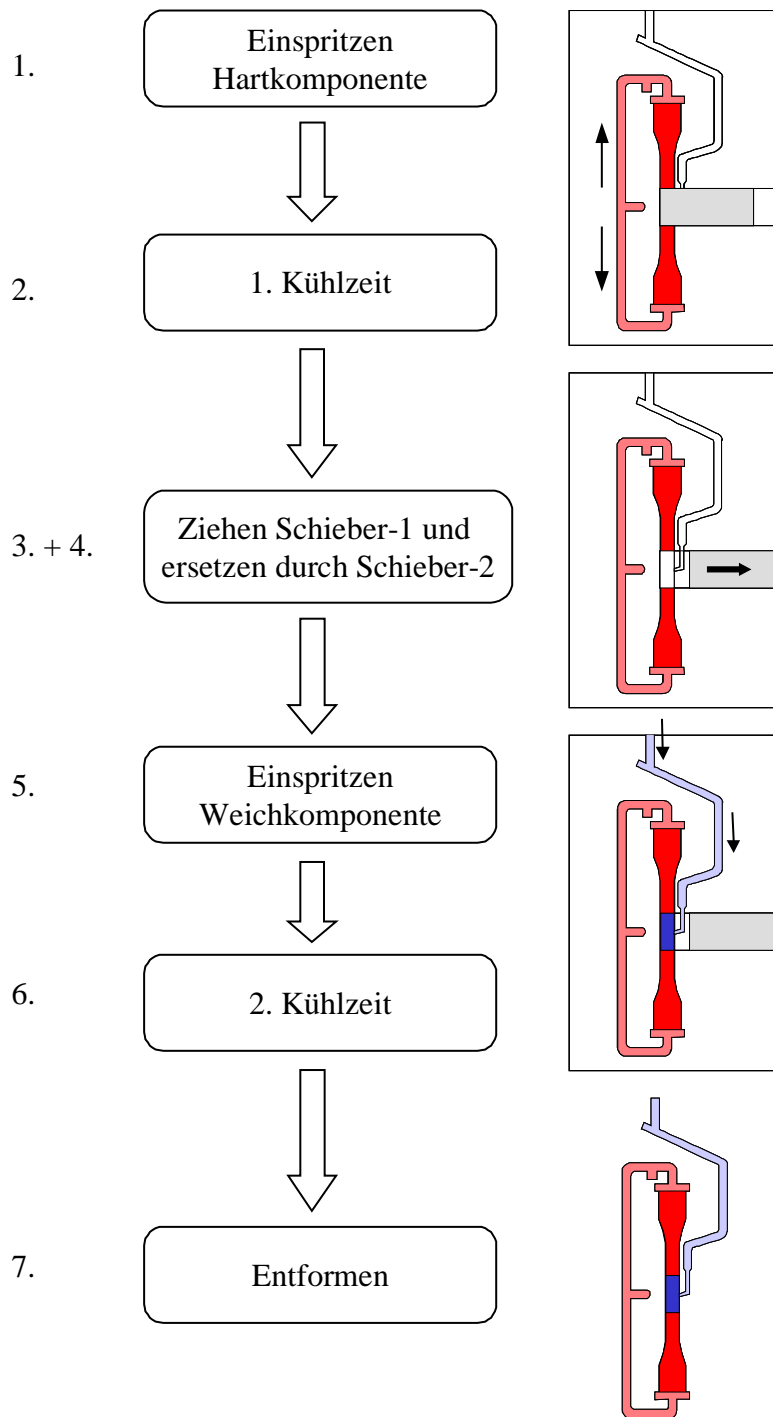


Abbildung 3-3: Verfahrensschritte eines Zyklus im Core-Back Verfahren

Nach dem Schließen des Werkzeuges wird zu Beginn des Spritzzyklus im Mittelbereich des Stabes die Kavität für das zweite Material mit dem Sperrschieber verschlossen. Anschließend wird über ein Plastifizieraggregat der Thermoplast, der die Hartkomponente bildet, in das Werkzeug gespritzt. Über ein geeignetes Angussystem (symmetrischer Verteiler) werden die beiden Schultern des Zugstabes gleichzeitig gefüllt. In der folgenden Kühlzeit (1.Kühlzeit) erstarrt das Material soweit, dass es mechanisch belastet werden kann. Der erste Schieber wird aus der Form gezogen und durch einen weiteren Schieber ersetzt, der

die Kavität für das Mittelteil bildet. Zusätzlich ist im zweiten Schieber ein Teil des Angussystems und der Anschnitt für die zweite Komponente eingearbeitet. Während des fünften Schrittes spritzt das zweite Plastifizieraggregat über einen weiteren Angusskanal die Weichkomponente in das Werkzeug und bildet das Mittelteil des Zugstabes aus. Der sechste Zyklusabschnitt umfasst die zweite Kühlphase. Ist die Weichkomponente ausreichend erstarrt, wird im abschließenden siebten Schritt das Werkzeug geöffnet und entformt.

3.3. Bestrahlung

Für die Behandlung der Proben mit Elektronenstrahlen stand in dieser Untersuchung ein industrieller Elektronenbeschleuniger zur Verfügung, der eine maximale Elektronenenergie von 4,5 MeV erzeugte. Mit Hilfe dieser Einrichtung kann bei Kunststoffen (Dichte von 0,9 bis 1,5 g/cm³) eine rechnerische Eindringtiefe der Elektronen von maximal 21 bis 32 mm (vgl. Kapitel 2.3.2) erreicht werden. Für die in dieser Untersuchung verwendeten Probekörper mit einer maximalen Dicke von 4 mm, ist somit eine ausreichende Intensität der Strahlung und Bestrahlungsdosis über dem Querschnitt gewährleistet. Die Proben wurden einzeln auf dem Produkthandlingsystem der Anlage positioniert, so dass jeder Körper die gleiche Bestrahlungsdosis absorbierte.

Nach der Herstellung der Probekörper wurden diese innerhalb von 7 Tagen durch ein Dienstleistungsunternehmen den Vorgaben entsprechend bestrahlt. Dies wurde unter industriellen Bedingungen durchgeführt. Die maximale Bestrahlungsdosis lag - unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Interessen - in dieser Anlage bei 33 kGy, so dass eine größere Dosis durch einen mehrmaligen Durchlauf durch die Anlage realisiert wurde. Zur Erzielung von Vernetzungseffekten in Polymeren sind Bestrahlungsdosen im Bereich von 50 bis 300 kGy erforderlich. Beginnend mit 66 kGy war hier eine Schrittweite von 33 kGy optimal zur Bestimmung von Effekten in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis. Eine Abhängigkeit der Vernetzung von der Einzeldosis ist nicht bekannt, so dass hier aus wirtschaftlichen Gründen die Maximaldosis verwendet wurde.

3.4. Untersuchungsmethoden

3.4.1. Zugversuch

Der Zugversuch stellte bei den durchgeführten Untersuchungen die wesentliche Testmethode dar. Damit lassen sich schnell und auf einfache Art und Weise die Einflüsse der Bestrahlung und der Verfahrensparameter bei der Herstellung der Probekörper charakterisieren.

Die oben beschriebenen 2K-Zugstäbe wurden nach DIN 53455 getestet. Dabei wurden nur die Materialkombinationen geprüft, die eine ausreichende Haftfestigkeit bei der Entformung aus dem Werkzeug zeigten. Die Abzugsgeschwindigkeit lag hier bei 20 mm/min. Für die Auswertung der Dehnung wurde als Bezugslänge nur die Länge des elastomeren Mittelteils herangezogen. Das TPE ist im Verhältnis zum Thermoplasten wesentlich weicher und elastischer, so dass in sehr guter Näherung angenommen werden kann, dass sich ausschließlich der weiche Mittelteil beim Zugversuch verformt.

Probekörper zur Prüfung der Auswirkungen der Elektronenbestrahlung auf die TPE wurden aus gespritzten Platten der Größe $100 \times 100 \times 3,2$ mm³ gestanzt. Die Zugstäbe entsprachen der Form S2 nach DIN 53504 und lehnten sich somit an die Prüfung der klassisch vernetzten Elastomere an. Da der Filmanguss der Platte eine gleichmäßige Formfüllung durch eine parallele Fließfront ermöglicht, bestand zudem die Möglichkeit, den Einfluss der Strömungsrichtung beim Spritzgießen auf die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen. Dazu wurden Zugstäbe senkrecht und parallel zur Strömungsrichtung ausgestanzt. Für weitere Untersuchungen wurden einige Materialien auch direkt als Zugstab mit den gleichen Abmessungen gespritzt. Die Abzugsgeschwindigkeit beim Zugversuch lag, wie für Elastomere üblich, in allen Fällen für die S2-Stäbe bei 200 mm/min. Aufgrund der zu erwartenden hohen Längenänderung der TPE wurde die Messung der Dehnung über den Traversenweg der Zugprüfmaschine durchgeführt, da die eigentliche Dehnungsmesseinrichtung einen zu geringen Messweg aufwies. Zusätzlich wurde abweichend von der DIN 53504 die Anfangsmesslänge von $L_0=20$ mm auf $L_0=40$ mm festgesetzt, um gleichzeitig den Einfluss des Übergangsbereiches vom schmalen Steg zum breiten Schulterbereich zu berücksichtigen (Abbildung 3-4). Die Einspannlänge betrug 50 mm. Die Vergleichbarkeit der Daten blieb dabei innerhalb der Untersuchung erhalten.

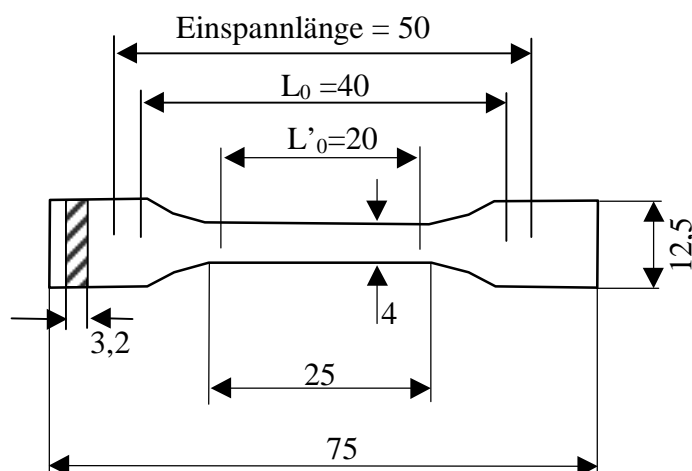


Abbildung 3-4: Skizze eines Schulterstabes S2 nach DIN 53504

3.4.2. Kalorimetrie (DSC)

Die DSC (Differential Scanning Calorimetry) ist eine thermische Methode, bei der die Unterschiede im Wärmestrom zur Probensubstanz und zur Bezugssubstanz als Funktion der Probertemperatur gemessen werden, während die beiden Proben einem Temperaturprogramm unterworfen sind. So konnte mit Hilfe der DSC eine Verschiebung der Kristallschmelztemperatur (T_m) von LDPE bei steigendem Vernetzungsgrad zu geringeren Temperaturen beobachten werden [186]. In dieser Untersuchung [186] wurde eine Absenkung von T_m um 6 K zwischen der unvernetzten und maximal vernetzten Probe nachgewiesen. In [95] konnte für ein TPE-A eine deutliche Abhängigkeit der kalorimetrischen Messwerte von der Bestrahlungsdosis gezeigt werden. So sank T_m im unbestrahlten Zustand von 176 °C auf 164 °C nach einer Behandlung mit einer Bestrahlungsdosis von 200 kGy. Begründet wird dieses Verhalten mit der zunehmenden Behinderung der Kristallbildung durch die Vernetzungsbrücken.

Damit ist eine schnelle Bestimmung des Vernetzungsgrades mit Hilfe der DSC möglich, was eine erhebliche Vereinfachung und Zeitersparnis im Vergleich zu anderen physikalisch-chemischen Methoden (z.B. Geltest) darstellt.

Die Messungen wurden an einem Perkin-Elmer DSC 7-Gerät durchgeführt. Die Probe wurde mit gasförmigem Stickstoff umspült, um oxidative Prozesse an der Materialoberfläche auszuschließen. Zur Vergleichbarkeit der Messungen wurden die Proben stets an ähnlichen Positionen der Formteile (Randbereich in der Formteilmitte) entnommen. Die Proben hatten eine Masse von 5 bis 12 mg. Die Heizrate betrug 20 K/min.

3.4.3. Dynamisch-mechanische Analyse (DMTA)

Zur Durchführung einer DMTA (Dynamisch-Mechanische ThermoAnalyse) werden die Probekörper einer oszillatorischen Auslenkung (Torsion, Biegung oder Zug) im elastischen Verformungsbereich unterworfen und die Antwortfunktion der Proben (Spannungsverlauf) ausgewertet. Das Verhalten kann in Abhängigkeit von der Temperatur, der Frequenz oder der Amplitude erfasst werden. Aus Betrag und Phasenverschiebung der Antwortfunktion lassen sich Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') bestimmen, die das elastische bzw. viskose Verhalten eines Materials beschreiben. Phasenübergänge in Polymermischungen lassen sich im Allgemeinen bei Auswertung des Verlaufs des mechanischen Verlustfaktors δ ($\tan\delta = G'' / G'$) gut auflösen.

Die Versuche wurden an einem Advanced Rheometric Expansion System (ARES) der Firma Rheometric Scientific durchgeführt. Dabei wurden die Proben von 40*10*3,2 mm³ einer

oszillatorischen Torsion mit 1 Hz im elastischen Verformungsbereich unterworfen und der Verlustfaktor im Temperaturbereich von –100 bis 150 °C bei einer Heizrate von 1 K/min bestimmt. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten die Auswirkungen der Bestrahlung auf das dynamisch-mechanische Verhalten über einen großen Temperaturbereich bewertet werden.

3.4.4. Infrarot-Spektroskopie

Die abgeschwächte Totalreflektions-Spektroskopie (**Attenuated Total Reflection - InfraRed Spectroscopy: ATR-IR**) ermöglicht die Bestimmung der Infrarot-Spektren von Oberflächen dicker Proben oder stark absorbierenden Stoffen. Der Infrarotstrahl (IR-Strahl) wird unter einem bestimmten Winkel in einem optisch dichten Kristall reflektiert /sko96/. Die Probe wird bei der Messung auf diesen Kristall gepresst. Der IR-Strahl verhält sich danach so, als ob er eine geringe Wegstrecke in das optisch geringer dichte Medium (=Probe) eindringt, bevor es zu einer Reflektion kommt. Die Eindringtiefe hängt u.a. von der Wellenlänge und vom Material ab. Gelangt die Strahlung nun in das weniger dichte Material, so wird diese bei den Absorptionsbanden des Materials abgeschwächt und anschließend reflektiert. Dieses Phänomen nennt sich abgeschwächte Totalreflektion.

Durch einen Vergleich der Spektren bekannter Stoffe mit dem des unbekannten Materials kann dieses bestimmt werden. Bei den durchgeführten Analysen wurde ein Gerät der Firma NICOLET vom Typ „Nexus“ verwendet.

Im Allgemeinen wird diese Methode zur Analytik von Additiven verwendet. Es sollte hier geklärt werden, ob sich durch die Behandlung signifikante Änderungen im Spektrum ergeben, die Rückschlüsse auf eine Vernetzung zulassen. Dabei sollte zunächst das TAIC selbst untersucht werden, da es in der Lage ist bei Bestrahlung zu polymerisieren. Die dabei auftretende molekulare Änderung sollte im Spektrum sichtbar sein.

3.4.5. Druckverformungsrest (DVR)

Eine Aussage über das zu erwartende Materialverhalten der TPE bei langzeitiger Druckbelastung, wie sie bei Anwendungen im Bereich von Dicht- oder Dämpferelementen auftritt, ist über die Messung des Druckverformungsrestes möglich. Die Durchführung des Tests erfolgte in Anlehnung an DIN ISO 815. Dazu wurden Probekörper mit einem Durchmesser von 13 mm aus den 3,2 mm dicken Platten gestanzt und zu je zwei Stück mit einer Gesamthöhe von 6,4 mm zwischen zwei Stahlplatten gelegt. Über eine Distanzscheibe zwischen den Stahlplatten wurde die maximale Deformation der Probekörper eingestellt. Diese wurde in zwei Stufen zu 10 und 25 % variiert. Die Lagertemperatur betrug 100 °C bei

einer Dauer von 24 Stunden. Abweichend von der Norm befand sich kein Gleitmittel zwischen Stahlplatte und Probekörper, wodurch die Vergleichbarkeit innerhalb dieser Untersuchung nicht beeinträchtigt wurde. Die Proben wurden direkt vor und 30 Minuten nach der Warmlagerung in Dickenrichtung vermessen.

Der resultierende Druckverformungsrest C ergibt sich aus

$$C = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} h_0: \text{ursprüngliche Dicke der Probe} \\ h_1: \text{Höhe der Probe nach dem Versuch} \\ h_s: \text{Höhe des Distanzstücks} \end{array}$$

4. Ergebnisse

Die Untersuchungen zur Auswirkung der Elektronenbestrahlung auf die Eigenschaften von Polymeren gliedern sich in vier Abschnitte, wobei es sich um drei praktische Versuchsblöcke und einen Abschnitt zur Simulation handelt. In den ersten beiden wurden die Verbundhaftung an einem geeigneten 2K-Probekörper untersucht (Kapitel 4.1). Dabei wurde zwischen Hart/Hart- und Hart/Weich-Kombinationen unterschieden. Es wurden Materialien, Bestrahlungsdosis und teilweise Verfahrensparameter, insbesondere die Prozesstemperaturen (Kapitel 4.1.2.2), variiert. Eine Gesamtübersicht der durchgeführten Kombinationen ist in Anhang A aufgeführt. In Abschnitt 4.2 wurden die Möglichkeiten der Finiten-Elemente-Methode (FEM) zur Bestimmung der Verbundhaftung betrachtet. Der vierte Versuchsblock beschäftigte sich mit den Auswirkungen der Bestrahlung auf die thermoplastischen Elastomere (Kapitel 4.3).

4.1. Modifikation der Verbundhaftung durch Bestrahlung

4.1.1. Hart/Hart-Kombinationen

Zahlreiche Untersuchungen belegen, dass die thermodynamische Verträglichkeit eine Voraussetzung für die Verbundbildung von mehrkomponentigen Kunststoffbauteilen ist. Die Prüfung eines Verbundes gemäß des in Kapitel 3.2 beschriebenen Verfahrens, wobei Schulter- und Mittelbereich aus dem gleichen Thermoplasten bestehen, schließt den Einfluss einer Unverträglichkeit bei der Verbundbildung aus. Andere Materialeigenschaften treten dann in den Vordergrund, die für eine Verbundbildung wesentlich sind: z.B. Verschlaufungen aufgrund des Temperatureinflusses bei den Diffusionsprozessen oder Nebenvalenzkräfte zwischen den Molekülen.

Zur Verdeutlichung wurden Hart/Hart-Kombinationen entsprechend Tabelle 4-1 bezüglich des mechanischen Verhaltens nach einer Bestrahlung durch Elektronenstrahlen untersucht. Die Verfahrensparameter orientierten sich an den Empfehlungen der Werkstoffhersteller. Der Vergleich mit mechanischen Kennwerten eines auf konventionelle Weise hergestellten Probekörpers, bei dem alle Bereiche aus einem Material bestehen und die in einem Einspritzvorgang gebildet werden (1K-Schulterstab), gibt die Möglichkeit die Verbundbildung durch die Eigenschaften des Polymeren an sich zu bewerten. Die Daten zum konventionellen Probekörper wurden der Datenbank CAMPUS /cam98/ entnommen. Eine Bestimmung dieser Kennwerte mit Hilfe von Proben aus dem 2K-Werkzeuges ließ keine signifikanten Veränderungen erwarten, so dass hier auf die Datenbankwerte zurückgegriffen wurde.

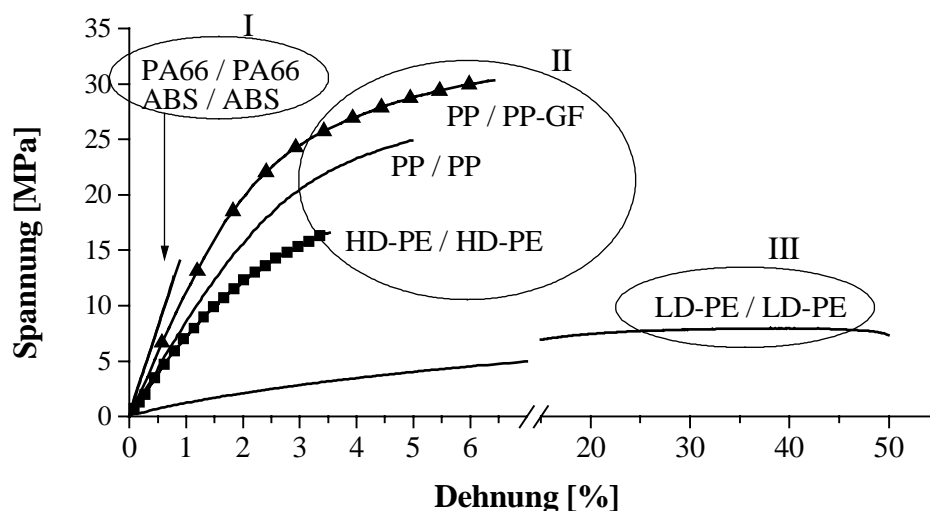
Tabelle 4-1: Untersuchte Hart/Hart-Kombinationen (TAIC-Zugabe sowohl in Schulter- als auch Mittelbereich)

Versuchsnummer	Schulterbereich	Mittelbereich	Bemerkung
1	PE-HD	PE-HD	
2	PE-LD	PE-LD	
3	PP	PP-GF	mit/ohne 5 % TAIC
4	PP	PP	mit/ohne 5 % TAIC
5	PA66	PA66	mit 5 % TAIC
6	ABS	ABS	

PE besitzt selbst eine starke Neigung zur Vernetzung bei Bestrahlung, so daß die Zugabe des Vernetzungshilfsmittels TAIC zu den beiden PE-Typen nicht notwendig war. Im Fall des PP wurde eine Untersuchung der Auswirkungen des TAIC und einer Glasfaserverstärkung auf die Verbundeigenschaften nach einer Bestrahlung durchgeführt. Das PA66 und ABS wurde als Hart/Hart-Verbund mit sich selbst getestet. Die Menge des TAIC richtete sich nach den Herstellerempfehlungen [99]. In der Versuchsreihe des PA66 wurden zudem die Masse- und Werkzeugtemperaturen variiert.

4.1.1.1. Versagensablauf der Hart/Hart-Kombinationen

Das Versagen der 2K-Zugstäbe trat stets in der Grenzschicht von Schulter- und Mittelteil auf. Bei den Hart/Hart-Kombinationen kann in Abhängigkeit der Materialien der Versagensablauf in drei Varianten unterschieden werden (Abbildung 4-1):

**Abbildung 4-1:** Spannungs-Dehnungsverlauf der Hart/Hart-Kombinationen

In der Gruppe I erfolgt der Bruch schlagartig und nur mit einer sehr geringen Dehnung der Materialien (Sprödbbruch). Der Anstieg bis zum Bruch ist nahezu linear. Die erhaltenen Bruchflächen sind glatt und entsprechen in der Oberfläche einem exakten Abbild des metallischen Schiebers des Spritzgießwerkzeugs (Abbildung 4-2, PA66/PA66).

Bei den Materialien der Gruppen II und III vollzieht sich der Bruch langsam, wobei sich das Material deutlich dehnt (duktiler Versagen). Hier kann zusätzlich zwischen einem schwachen Fließen (II) und einem starken Fließen (III) des Materials durch die Belastung unterschieden werden. In beiden Fällen haben die Kurven einen gekrümmten (nichtlinearen) Verlauf. Dabei erfolgt der Bruch der Gruppe II bereits vor Erreichen eines Scheitelpunktes. Die Materialien der Gruppe III durchschreiten diesen noch bevor sie versagen.

Die Bruchbilder (Abbildung 4-2) zeigen für die Hart/Hart-Verbunde der Polyolefine eine unregelmäßige Struktur. Teilweise verbleiben Reste der Mittelkomponente auf dem Schulterelement (PP/PP-GF, schwarze Flecken). Dies deutet auf ein teilweises kohäsives Versagen hin.

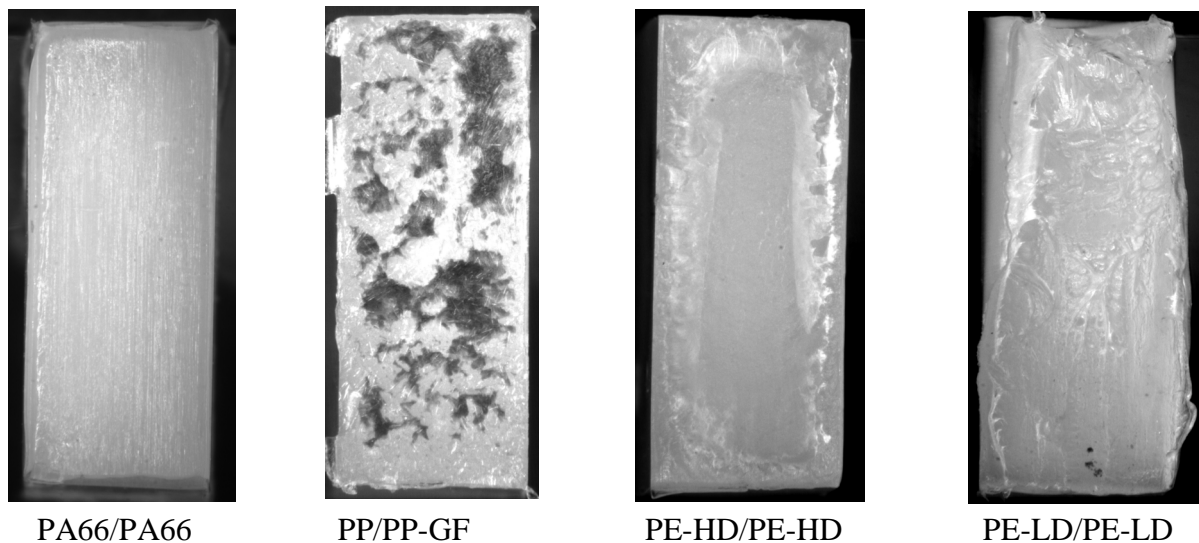


Abbildung 4-2: Bruchbilder von Hart/Hart-Verbunden (Sicht auf die Bruchfläche des Schulterbereiches)

Eine Betrachtung der Dünnschnitte im polarisierten Licht zeigt in der Regel eine scharfe Trennlinie zwischen den Komponenten, die in der Abbildung 4-3 durch einen Pfeil angedeutet ist. Dies gilt besonders für die Verbunde PA66/PA66 und ABS/ABS. Die Kombination PP/PP-GF zeigt eine leicht unregelmäßige Trennlinie, die durch die Glasfaserfüllung der im Bild linken Komponenten entsteht. Dort haben sich Fasern in die ungefüllte Seite gedrückt und verhakt. Beim Zugversuch reißen diese aus und führen so zu dem charakteristischen Bruchbild in Abbildung 4-2. In der Kombination PE-LD/PE-LD

haben sich die Grenzen nahezu vollständig aufgelöst und lassen sich nur schwer bestimmen. Folglich haben sich die Materialien in diesem Bereich gut vermischt. Beim Versagen führt die gute Durchmischung zu einer stark strukturierten Bruchfläche.

Die Dünnschnitte zeigen demnach die Grenzfläche entsprechend ihres kohäsiven oder adhäsiven Versagensverhaltens. Eine klar erkennbare Phasengrenze hat ein adhäsives Versagensverhalten zur Folge, während ein Übergang ohne deutlichen Trennlinie in einem kohäsiven Versagen resultiert.

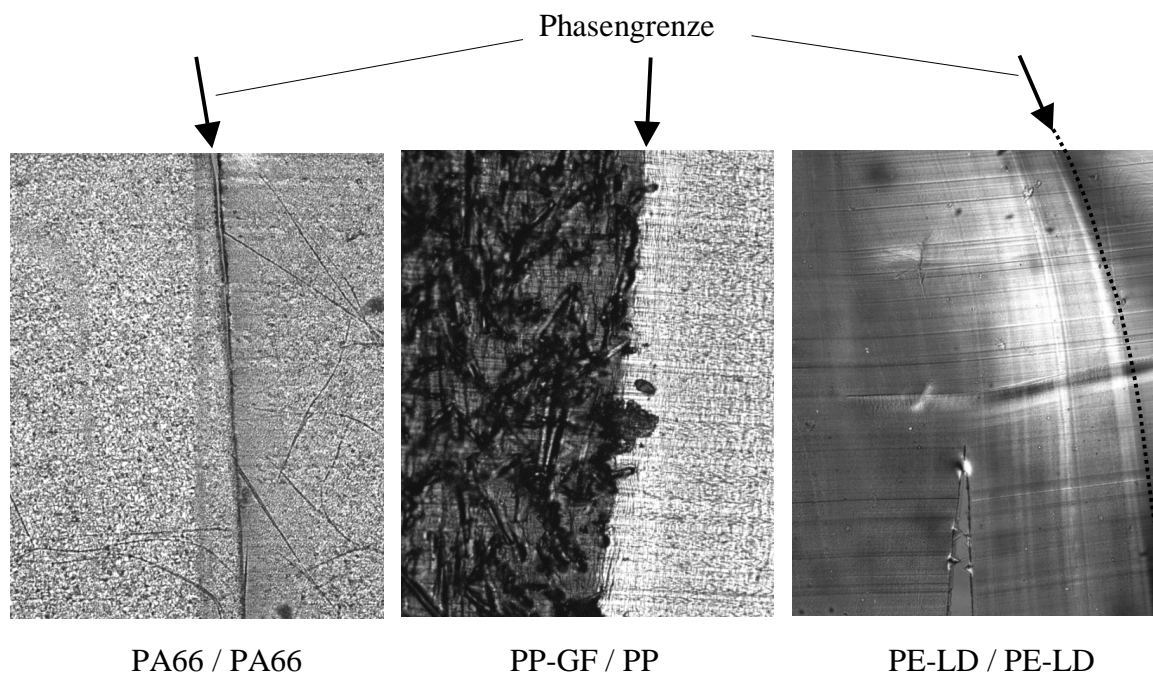


Abbildung 4-3: Dünnschnitte im Polarisationsmikroskop (rechts: Schulterbereich, links: Mittelbereich)

4.1.1.2. Verbundfestigkeit von Hart/Hart-Kombinationen nach der Bestrahlung

Polyolefine

Die Polyolefine zeichnen sich unter anderem durch ihren unpolaren Charakter und vergleichsweise geringen Nebenvalenzkräfte aus. Eine Kombination aus diesen Materialien im Verbundbauteil lässt daher eine nur geringe Verbundhaftung erwarten. Die Polyethylene

besitzen jedoch die Fähigkeit durch eine Behandlung mit energiereicher Strahlung ohne Hilfsmittelzugabe zu vernetzen. Das Polypropylen erfordert die Zugabe eines Vernetzungshilfsmittels, das in dieser Versuchsreihe entsprechend den Herstellerangaben zu 5% zudosiert wurde.

Abbildung 4-4 zeigt die erzielten Verbundhaftungen für Polyethylen mit jeweils einer hohen (PE-HD) und niedrigen Dichte (PE-LD) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis. Die Materialien zeigten dabei einen gegenläufigen Effekt. Mit steigender Bestrahlung sank die Verbundhaftung des PE-HD, während sie beim PE-LD leicht stieg. In beiden Fällen erreichte sie bei hohen Bestrahlungsdosen jedoch wieder den Wert des unbestrahlten Materials. Beim PE-HD schwankten die Verbundfestigkeiten um +8,6 % bzw. -15,0 % um den Mittelwert von 15,8 MPa, während sie beim PE-LD um +17,1 bzw. -14,3 % um den Mittelwert von 7 MPa variierten. Die Zugfestigkeiten der mit konventionellen 1K-Schulterstäben geprüften reinen Materialien betragen für das PE-HD 27 MPa und für das PE-LD 9 MPa [cam98]. Die maximale Verbundfestigkeit des PE-LD/PE-LD-Verbundes von 8,2 MPa lagen sehr nahe bei diesem Wert, so dass von einer sehr guten Verbundbildung gesprochen werden kann. Der PE-HD/PE-HD-Verbund wies einen Maximalwert von 17,1 MPa auf, was bereits 63 % des Messwertes aus dem Zugversuch mit dem 1K-Schulterstab beträgt. Der Spannungs-Dehnungsverlauf des PE-LD-Verbundes zeigte ein ausgeprägtes Fließen des Werkstoffs bei Belastung. Dies bedeutet ein Abgleiten der Moleküle voneinander, das in Belastungsrichtung stattfindet. Bruchbild und mechanische Kennwerte zeigten hier, dass sich die Polymerketten der beiden Komponenten gut miteinander vermischt und verhakt haben.

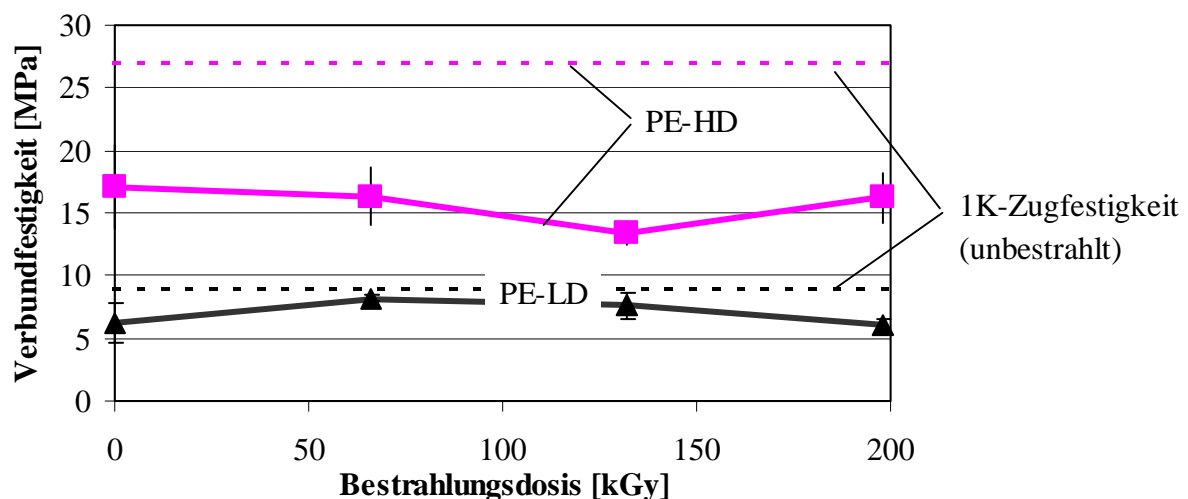


Abbildung 4-4: Verbundhaftung bestrahlter Polyethylen-Verbunde

Auch das Polypropylen (PP) zeigte eine gute Verbundbildung, wenn es mit sich selbst und einem faserverstärkten Typ (PP-GF) kombiniert wurde (Abbildung 4-5). Die Zugfestigkeit

des PP beträgt beim 1K-Schulterstab 30 MPa, die auch hier beim unbestrahlten Verbundprobekörper erreicht wurde. Durch die Bestrahlung verliert der Verbund einen Teil seiner Belastbarkeit (bis zu 30% nach einer Bestrahlung mit 198 kGy). Das Diagramm zeigt, dass die Zugabe der Vernetzungshilfe TAIC unterschiedliche Auswirkungen hatte. Im Gegensatz zum nichtmodifizierten Material blieb die Verbundhaftung jedoch konstant und konnte sogar im Fall des PP/PP (mit 5 % TAIC) leicht angehoben werden (+18 %). Die Zugabe des TAIC senkte die allgemeine Verbundhaftung deutlich. Dies konnte auch durch die Bestrahlung nicht ausgeglichen werden. Für den unbestrahlten Zustand konnte für das glasfaserverstärkte Material PP-GF ein geringerer Abfall der Verbundfestigkeit als bei einer Kombination mit dem unverstärkten Material festgestellt werden (mit Faserverstärkung -36 % gegenüber 50 % Reduktion im unverstärkten Fall durch die Zugabe des TAIC). Das Bruchbild (Abbildung 4-2) bestätigte die Annahme, dass die Fasern hier zu einer zusätzlichen Verhakung und somit Steigerung der Verbundhaftung führten.

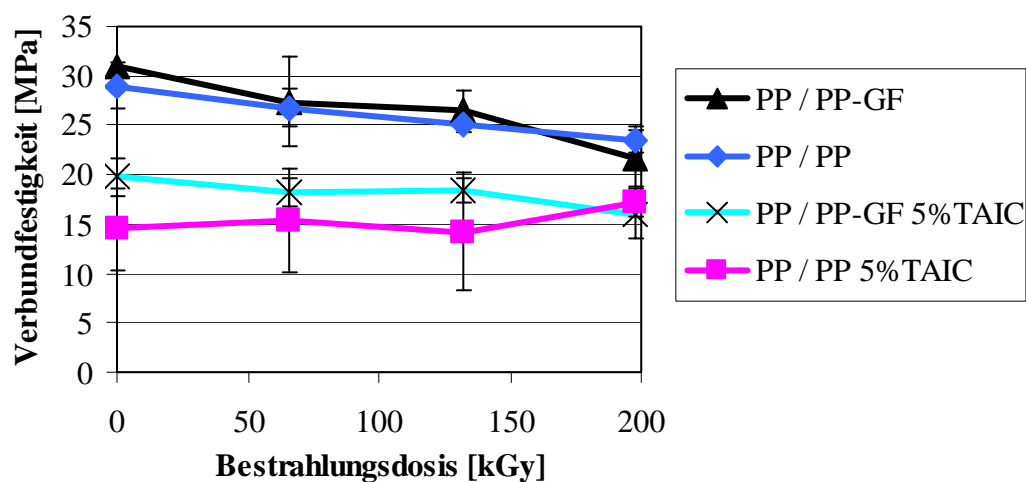


Abbildung 4-5: Verbundhaftung bestrahlter Polypropylen-Verbunde

Polyamid 66

Die Polyamide zeigen aufgrund ihrer hohen Nebenvalenzkräfte (Wasserstoffbrückenbindung) ein insgesamt hohes mechanisches Niveau, weshalb sie sehr häufig als Konstruktionswerkstoffe verwendet werden.

Ein deutlicher Einfluss auf die Verbundhaftung wurde von den Temperaturen der kombinierten Materialien erwartet, da damit der Diffusionsprozess bei der Verbundbildung beeinflusst wird. Eine höhere Temperatur sollte aufgrund der höheren Beweglichkeit der Molekülketten zu einer verstärkten Durchdringung und Vermischung im Bereich der Grenzschicht und somit zu einer Steigerung der Verbundfestigkeit führen. Zur Verifizierung

wurde ein Verbund von PA66/PA66 mit unterschiedlichen Masse-/Werkzeugtemperatur-Einstellungen (Abbildung 4-6) gegenübergestellt, die innerhalb des üblichen Verarbeitungsfensters lagen. Dabei wurde in der ersten Versuchsreihe eine Massetemperatur von 280 °C und eine Werkzeugtemperatur von 40 °C eingestellt. In der zweiten Reihe wurde korrespondierend dazu eine Kombination von 300 und 80 °C gewählt.

Das Material wurde mit 5 % der Vernetzungshilfe TAIC vermischt, um eine Vernetzung bei moderaten Bestrahlungsdosen (<300 kGy) zu erzielen [99]. Die erreichten Verbundfestigkeiten bleiben deutlich hinter den Kennwerten des Materials der 1K-Probekörpern zurück, das eine Zugfestigkeit von 85 MPa aufweist (Abfall um 83 % zum Maximalwert der Versuchsreihe). Es wurde hier stets ein rein adhäsives Versagen beobachtet. Die Zugversuche zur Verbundhaftung zeigten jedoch keine Steigerung der Haftung bei einer Steigerung der Massetemperatur der beiden Komponenten. Stattdessen wurde durch eine Anhebung der Prozesstemperaturen eine Schwächung des Verbundes beobachtet. Dies widerspricht der Theorie, dass eine Anhebung der Prozesstemperatur im Allgemeinen zu einer Steigerung der Verbundfestigkeit aufgrund einer höheren Polymerkettenbeweglichkeit führt. Hier wird erwartet, dass durch die gesteigerte Beweglichkeit eine häufigere Verschlaufung stattfindet. Zudem vergrößert sich theoretisch auch die kritische Kettenlänge M_c , wodurch längere Kettensegmente in die jeweils gegenüberliegende Materialkomponente eindringen und zusätzlich zu einer stärkeren Verschlaufung beitragen.

Unter Berücksichtigung der starken Streuung der Messwerte konnte eine Bestrahlung hier keine nennenswerte Veränderung der Verbundhaftung bewirken (Abbildung 4-6). Der starke Anstieg der Haftung der Variation bei 300/80 °C bei einer Bestrahlungsdosis von 66 kGy ist als Ausreißer zu werten.

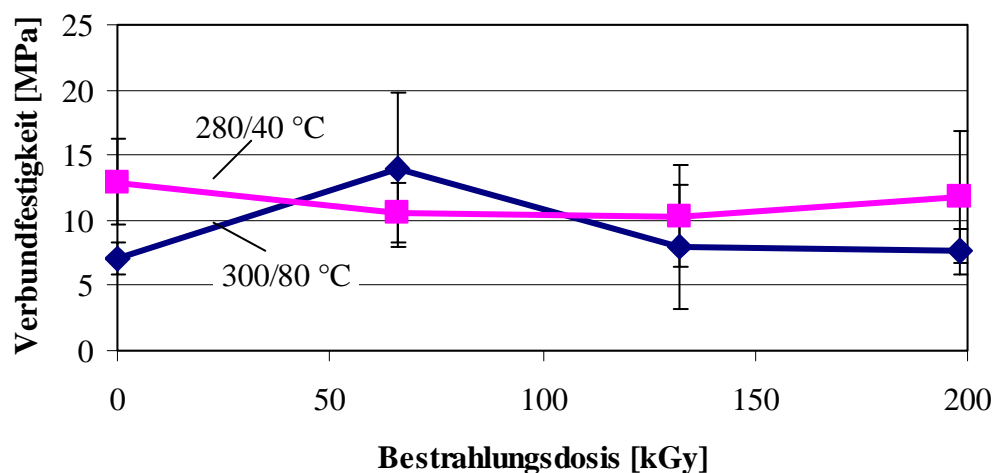


Abbildung 4-6: Verbundhaftung einer PA66/PA66-Kombination (inkl. 5 % TAIC) bei Variation der Prozessparameter Masse- und Werkzeugtemperatur sowie der Bestrahlungsdosis

ABS

Das ABS ist als Copolymer des Styrols ein polarer Werkstoff, weshalb eine gute Verbundhaftfestigkeit mit sich selbst und anderen Materialien erwartet wird. Die mechanische Prüfung des reinen Materials ergibt eine Streckspannung von 41 MPa und eine nominelle Bruchdehnung von 14 % /cam98/.

Die Ergebnisse der Zugversuche am 2K-ABS-Stab sind in Abbildung 4-7 dargestellt. Es wurde eine Verbundfestigkeit von rund 12 MPa und eine Bruchdehnung von 0,7 % erreicht. Dabei zeigte sich nur eine sehr geringfügige Beeinflussung der mechanischen Kennwerte (Verbundfestigkeit, Dehnung bei Verbundfestigkeit) durch die Bestrahlung. Alle Änderungen der Verbundfestigkeit blieben im Bereich der Messstreuungen, die zwischen 5,6 und 11,6 % schwankte. Die Dehnung beim Erreichen der Verbundfestigkeit variierte um 0,1 MPa. Auch hier versagte der Verbund rein adhäsiv. Das Versagensbild und der deutliche Unterschied der Bruchdehnung von 2K- und 1K-Versuch zum Datenbankwert (0,7 % zu 14 %) zeigten, dass durch den 2K-Fertigungsprozess bei dieser Materialkombination keine Verschweißung bzw. innige Verschlaufung aufgetreten sein kann.

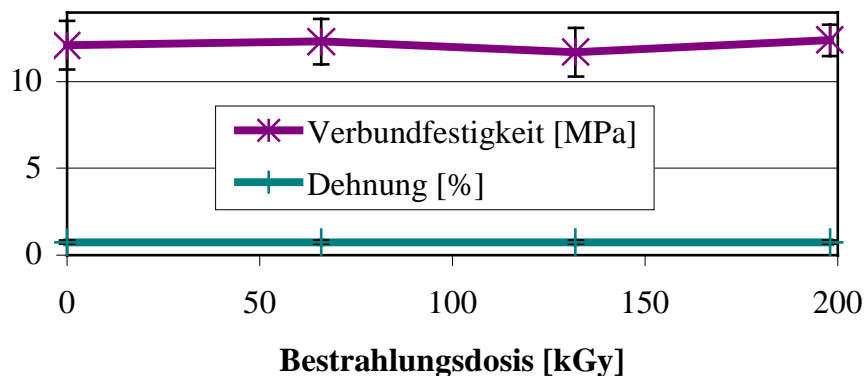


Abbildung 4-7: Mechanische Kennwerte der Kombination ABS/ABS

4.1.1.3. Zusammenfassung der Hart/Hart-Verbund Versuche

Bei den hier durchgeführten Hart/Hart-Kombinationen wurde erwartet, dass sich die 2K-Verbunde ähnlich der Standard-1K-Proben verhalten. Es wurde jedoch gezeigt, dass sich Materialien, die sich durch hohe Nebenvalenzkräfte (z.B. PA66, ABS) auszeichnen, sich im 2K-Verbund nur schlecht untereinander verbinden und somit nur sehr geringe Verbundfestigkeiten aufweisen. Unpolare Materialien (z.B. Polyolefine) sind in der Lage in die gegenüberliegende Komponente einzudringen und zu verschlaufen. Im Fall der PP/PP-GF Kombination, bei der der mittlere Bereich ein mit Glasfasern gefülltes Polymer ist, belegen

die Bruchbilder, dass die Fasern ein Verhaken in der gegenüberliegenden Komponente unterstützen und so ebenfalls zu einer höheren Verbundfestigkeit führen.

Der Abstand von Verbundfestigkeit im 2K-Versuch zur Zugfestigkeit (bzw. Streckspannung beim ABS) aus dem 1K-Versuch kann als ein Indiz für die Art der Verbundbildung bzw. die Art des Versagens herangezogen werden. Liegen diese Kennwerte dicht beieinander (z.B. PE-LD), so kann ein kohäsives Versagen beobachtet werden. Bei einem großen Abstand (z.B. PA66) ist mit einem adhäsiven Bruch zu rechnen.

Durch die Bestrahlung der Materialien werden die Verbundeigenschaften nur im Fall des Polypropylens deutlich verändert, wobei hier ein Abfall um bis zu 50 % zu beobachten war. In den anderen Fällen sind die Änderungen gering oder liegen im Bereich der Streuung. Des Weiteren ist festzuhalten, dass die Bestrahlung grundsätzlich den Verlauf der Spannungs-Dehnungsdiagramme und die Bruchbilder der hier untersuchten Materialien nicht ändert.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Zusammenhangs von mechanischem Verhalten des Verbundes und der Ausbildung der Mischzone (Interdiffusionsschicht) zwischen den Komponenten bietet die Charakterisierung der Übergangszone durch die Betrachtung eines Dünnschnittes im polarisierten Licht. Dieses Verfahren erwies sich jedoch als nicht ausreichend genau. Für eine bessere Auflösung ist die Vermessung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) erforderlich. Dieses Verfahren macht eine Präparation von Schnitten mit einer maximalen Dicke von 100 nm notwendig. Die hohen Schnittkräfte verhinderten jedoch die Herstellung solcher Präparate, die entsprechend der Materialien in 2 Teile zerfielen. Auch Schnitte bei tiefen Temperaturen brachten nicht den gewünschten Erfolg. Besonders problematisch erwies sich das Schneiden der Hart/Weich-Verbunde. In erster Linie verhinderte der große Steifigkeitsunterschied der Materialien die erfolgreiche Präparation. Abbildung 4-8 zeigt eine deutliche Trennlinie zwischen den Materialien nach einem Schnitt, wodurch eine Analyse der Interdiffusionsschicht im TEM unmöglich wird.

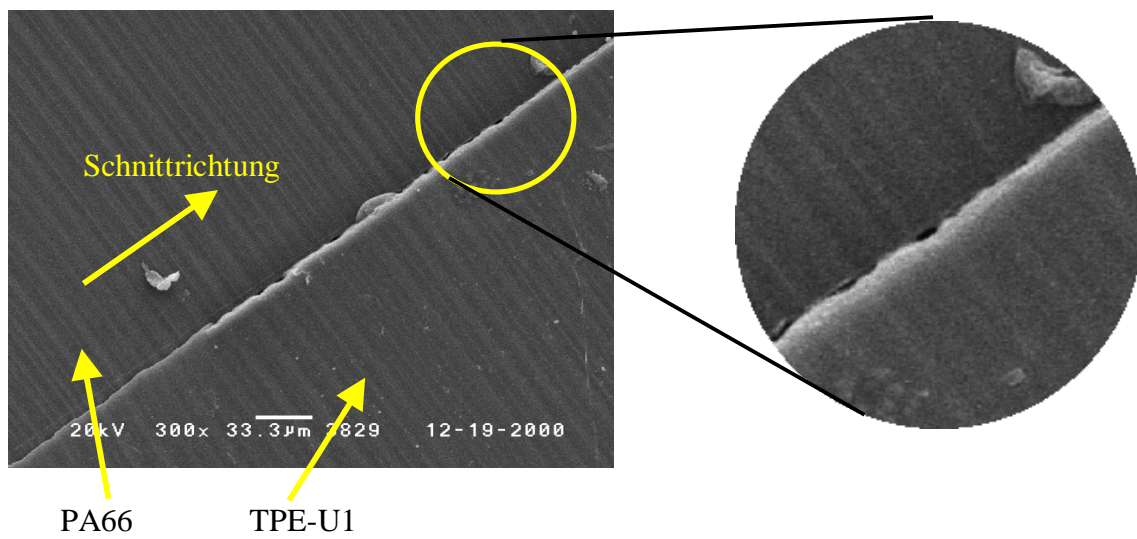


Abbildung 4-8: Oberfläche eines PA66/TPE-U1 Verbundes nach einem Dünnschnitt bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (REM Aufnahme)

4.1.2. Hart/Weich-Kombinationen

4.1.2.1. Versagensablauf der Hart/Weich-Kombinationen

Das Spannungs-Dehnungsverhalten der Hart/Weich-Verbunde resultiert aus den Eigenschaften der Verbundhaftung in den Grenzflächen und aus den Materialeigenschaften des verwendeten TPE. Es wird vorausgesetzt, dass sich der Thermoplast der Hartkomponente in Relation zum TPE im Zugversuch nicht nennenswert deformiert und somit über eine quasi-unendliche Steifigkeit und Festigkeit verfügt. Das Verhalten kann in drei Gruppen unterteilt werden (Abbildung 4-9): Die Kombinationen der ersten Gruppe (Kurve 1) zeigten einen geradlinigen Anstieg bis zum Sprödbbruch. Die zweite Gruppe (Kurve 2) zeigte einen leicht gekrümmten Verlauf. Der Bruch erfolgte hier noch vor dem Erreichen eines Scheitelpunktes. Die Kombinationen der Gruppe drei zeigten diesen Scheitelpunkt (Kurve 3). Dabei trat vor Erreichen des Scheitelpunktes bei einigen Proben noch ein Bereich des Fließens (Bereich II) auf. Die Ausprägung variierte in Abhängigkeit des Materials.

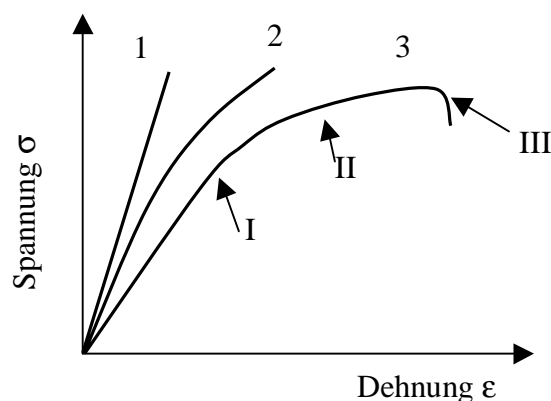


Abbildung 4-9: Allgemeines Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Hart/Weich-Verbunden

Der Zugstab verfügt über zwei gleichwertige Grenzflächen in denen die Brüche erfolgten. Dabei trat das Versagen in keiner der beiden Ebenen bevorzugt auf. Das spröde Versagen nach Kurve 1 ergab eine glatte Bruchfläche, die ein Abbild der Oberflächenstruktur des Werkzeugschiebers ist. Bei den Kurven 2 und 3 traten die Einflüsse des TPE stärker hervor. Die Werkstoffe deformierten sich und begannen zu fließen. Die Brüche waren überwiegend glatt, hatten jedoch im Fall 2 kleine Markierungen bzw. Abrissmarken. Im Fall des Verlauf 3 verblieben kleine Reste des TPE auf der Hartkomponente. In diesen Fällen konnte bereits von einem Mischbruch (adhäsives und kohäsives Versagen) gesprochen werden.

Der Ablauf eines Bruches in der Grenzfläche ist in Abbildung 4-10 dargestellt. Die Bilder entsprechen den Phasen des Spannungs-Dehnungsverlaufes 3 aus Abbildung 4-9. In Phase I ist der lineare Streckvorgang der Probe abgeschlossen. Er beruht sowohl auf Streckungen der TPE-Moleküle, als auch auf dem Abriss des Materials an der Umlaufkante des Verbundes. Dieses Phänomen trat nur an einer der beiden Grenzflächen auf. Dabei schnürte sich das TPE leicht ein. In Phase II floß das TPE und ein Abschälen des TPE am Thermoplasten begann. In Phase III war das Weiterreißen beendet und der spontane Komplettabriss des restlichen Materials stand bevor. In diesem Punkt erreichte der Verbund seine maximale Belastungsspannung. Ein daraus resultierendes Bruchbild ist in Abbildung 4-11 dargestellt. Es zeigt einen Mischbruch der Kombination ABS/TPE-U1. Die auf der Hartkomponente verbliebenen Reste des TPE-U1 stammten aus der Phase des spontanen Abreißens (Phase III). Diese Art des Versagensablaufs zeigte, dass in der ersten Phase die Schädigungen und prinzipbedingten Schwachstellen des Testkörpers überwunden wurden und anschließend die Verbundfestigkeit so groß war, dass ein kohäsives Versagen des TPE auftrat. In den meisten Fällen war auf der Bruchfläche nur ein Bereich zu erkennen, der den Kontakt von TPE und Thermoplasten kurz vor dem Ablösen anzeigte. Hier sind keine Materialreste auf der gegenüberliegenden Seite verblieben. Diese Verbunde versagten somit rein adhäsiv.

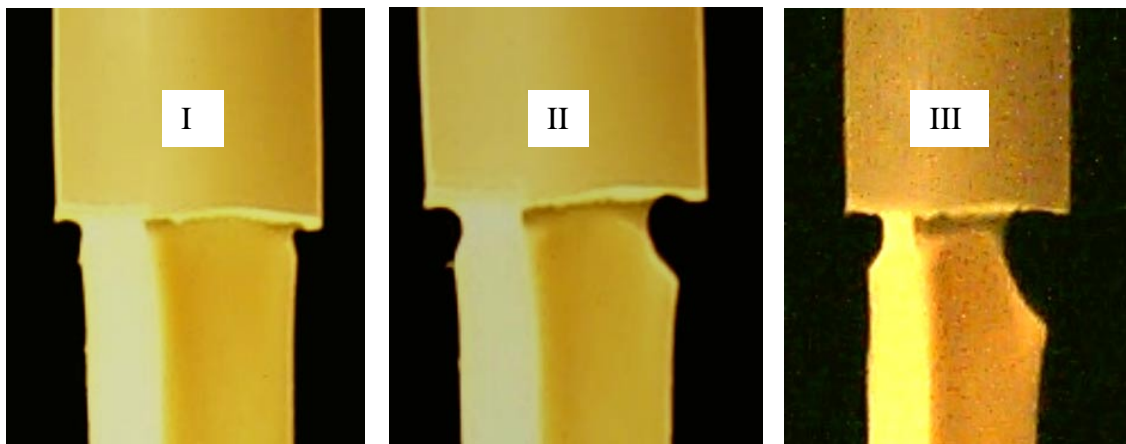


Abbildung 4-10: Versagensablauf eines Hart/Weich-Verbundes mit guter Haftung
(oben Thermoplast, unten TPE)

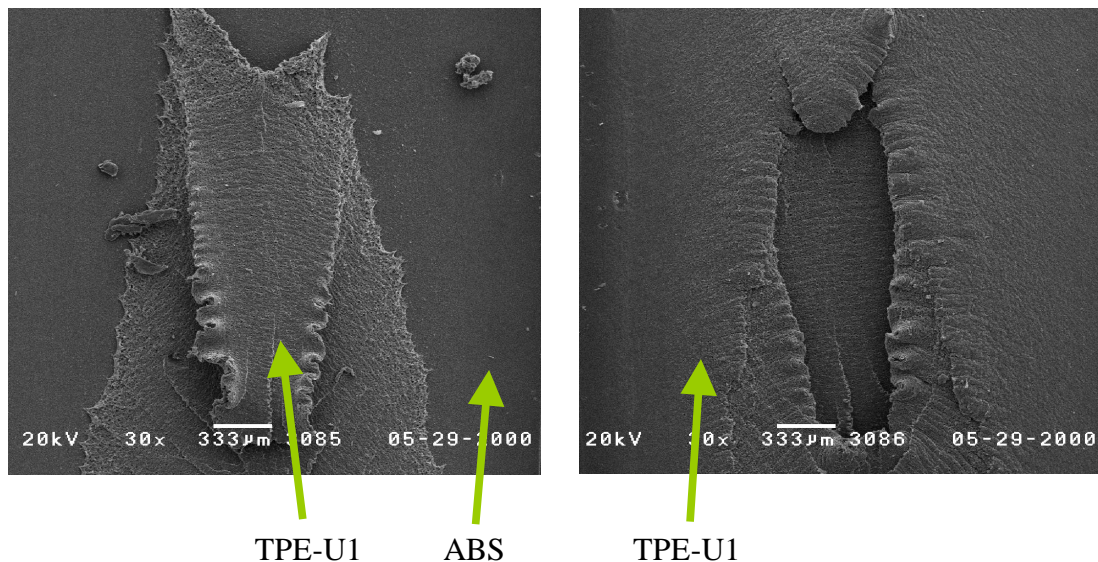


Abbildung 4-11: Ausschnitt der korrespondierenden Bruchflächen eines ABS/TPE-U1-Verbundes mit einem teilweisen kohäsiven Versagen

Das in Phase III erreichte Maximum der Spannung wurde als Kennwert zur Verbundfestigkeit verwendet. In den übrigen Fällen wurde dazu die Bruchspannung herangezogen.

Wie aus Abbildung 4-10 zu erkennen, schnürte sich der Bereich des TPE stark ein. Dies führte zu einem 3-dimensionalen Spannungszustand im Bereich des Übergangs von der Hartkomponente zum TPE. Die daraus resultierenden Spannungen führten zu einem früheren Versagen, als es der eindimensionale Zugversuch vorhersagen würde. Somit waren die Bruchspannungen der Verbunde immer kleiner als die gemessenen Bruchspannungen an den TPE (vgl. Kapitel 4.3.1, Seite 94ff).

4.1.2.2. Einfluss der Massetemperatur auf die Verbundeigenschaften

Die Diffusion und damit auch die Bildung von Verschlaufungen zur Steigerung der Verbundhaftung, ist eine von der Temperatur bestimmte Größe. Mit einer Erhöhung der Massetemperatur, insbesondere der zweiten (TPE) Komponente, wurde eine stärkere Verschlaufung der Moleküle über die Grenzschicht hinweg erwartet. Dies sollte durch die anschließende Vernetzung bei der Bestrahlung mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit der Bildung von kovalenten Bindungen zwischen dem TPE und dem Thermoplasten ausgenutzt werden. Zur Bestimmung der Auswirkungen der Massetemperatur im Zusammenhang mit einer Bestrahlung der Hart/Weich-Verbunde wurde das PA66 in Kombination mit zwei TPE-Typen auf Urethanbasis und ein Verbund aus ABS und TPE-U1 näher betrachtet. Zur Unterstützung der Vernetzung wurde allen Materialien jeweils 5 % (ABS Verbund 3%) der Vernetzungshilfe TAIC beigemischt.

PA66-Verbunde

Die Massetemperatur des PA66 wurde konstant bei 280°C belassen, während die Temperatur der TPE-U Materialien variiert wurde. Für das PA66 wurde hier die untere Temperatur des empfohlenen Verarbeitungsbereiches gewählt. Eine Variation zu höheren Temperaturen ist nicht sinnvoll, da die Massetemperatur der zuerst gespritzten Komponente (hier das PA66) nachweislich keinen Einfluss auf die Haftungseigenschaften hat [jar93]. Die Temperaturen der TPE orientierten sich an den üblichen Verarbeitungsbereichen dieser Materialien (Anhang D). Somit ergab sich für die Materialkombination PA66/TPE-U1 eine Variation der Massetemperatur des TPE zwischen 210 und 240 °C, während bei der Kombination PA66/TPE-U2 die TPE-Temperatur zwischen 190 und 230 °C variiert wurde. Eine weitere Steigerung der Massetemperatur ist mit diesen Materialien nicht möglich, da sie bereits kurz oberhalb des Verarbeitungsfensters zersetzen.

Im unbestrahlten Zustand war der Einfluss der Massetemperatur bei beiden Kombinationen relativ gering, wobei die Kombination PA66/TPE-U1 (Abbildung 4-12) eine höhere Verbundfestigkeit bei einer geringen Massetemperatur des TPE-U1 zeigte (2,3 MPa bei 210 °C gegenüber 1,4 MPa bei 230 °C = 64 % Steigerung). Im Fall der Kombination PA66/TPE-U2 (Abbildung 4-13) wurde ein Vorteil für das wärmer verarbeitete TPE beobachtet (2,1 MPa bei 220 °C gegenüber 1,7 MPa bei 190 °C = 23 % Steigerung). Wurden die Verbunde bestrahlt, so zeigte sich eine sehr deutliche Tendenz der Verbundhaftung in Abhängigkeit von der Materialkombination und Verarbeitungstemperatur. So konnte beispielsweise die Verbundfestigkeit des PA66/TPE-U1 Verbundes, der bei einer Massetemperatur des TPE-U1 von 210 °C gespritzt wurde, von 2,3 MPa im unbestrahlten Zustand auf 4,6 MPa bei einer Dosis von 198 kGy verdoppelt werden. Bei einer Massetemperatur des TPE-U1 von 240 °C wurde dagegen eine Steigerung durch die Bestrahlung um 80 % von 1,6 auf 2,9 MPa gemessen. Bei der Kombination PA66/TPE-U2 war eine Steigerung in vergleichbaren Größenordnungen zu beobachten, wobei der Temperatureinfluss gegenläufig zur oben genannten Kombination ist.

Alle Probekörper zeigten fast ausschließlich ein adhäsives Versagen. Bei der Kombination mit TPE-U1 wurden kleine Markierungen und weiße Stippen auf den Bruchflächen beobachtet, die auf sehr kleine Bereich kohäsiven Versagens deuten. Im Fall der TPE-U2 Kombination waren alle Bruchflächen glatt. Die deutliche Steigerung der Verbundfestigkeit mit der Bestrahlungsdosis zeigte hier, dass eine Vernetzung der Materialien über die Grenzfläche hinweg stattgefunden haben muss.

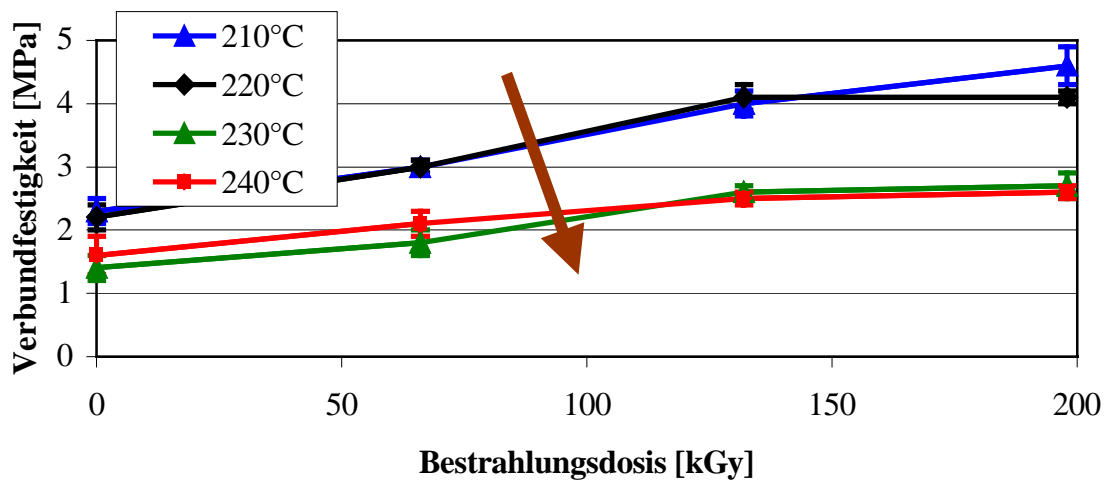


Abbildung 4-12: Verbundfestigkeit eines PA66/TPE-U1-Verbundes (mit je 5 % TAIC) bei verschiedenen Massetemperaturen des TPE-U1

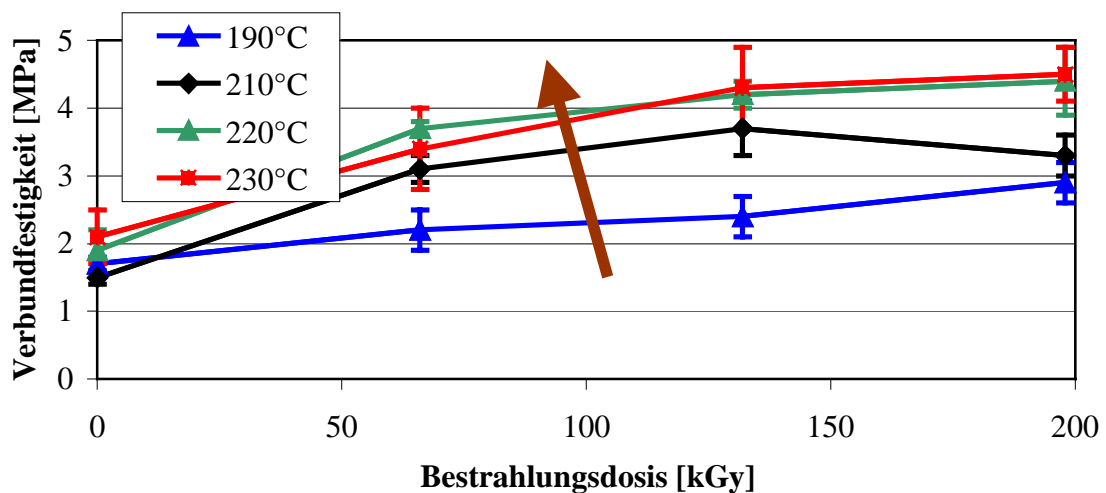


Abbildung 4-13: Verbundfestigkeit eines PA66/TPE-U2-Verbundes (mit je 5 % TAIC) bei verschiedenen Massetemperaturen des TPE-U2

Bisherige Untersuchungen benutzten zur Erklärung unterschiedlicher Verbundeigenschaften die Oberflächenenergie. Eine Messung dieser Größe für die hier verwendeten Materialien PA66, TPE-U1 und TPE-U2 (Tabelle 4-2) zeigte jedoch nahezu identische Oberflächenenergien, so dass der jeweils umgekehrte Temperatureinfluss hier nicht durch die thermodynamische Größe erklärt werden kann.

Tabelle 4-2: Oberflächenenergie ausgewählter Kunststoffe nach der Good-van-Oss-Methode (alle Materialien sind mit 5 % TAIC vermischt; ABS mit 3 % TAIC) /schr01/

	Kontaktwinkel nach 10 s [°]			Oberflächenenergie [10^{-3} J/m^2]				
	Bromonaphtalen	Wasser	Formamid	γ^{LW}	γ^-	γ^+	γ^{AB}	γ
TPE-U1	31,2	81,7	70,8	38,2	11,1	0,7	5,4	44
TPE-U2	32,3	71,0	63,2	37,8	18,6	0,2	3,9	42
PA66 ¹	23,2	72,5	61,5	40,9	15,6	0,2	3,9	45
PA66 ²	24,5	65,1	59,9	40,5	24,5	0,3	5,8	46
ABS	15,9	78,1	73,6	42,7	18,0	2,5	13,5	56

(^{1,2}: Messung des PA66 an zwei verschiedenen Probekörpern)

Zusammenfassend ließ sich hier eine signifikante Veränderung der Verbundeigenschaften mit der Bestrahlungsdosis und der Verarbeitungstemperatur beobachten. Von großer Bedeutung ist in diesem Fall die Wahl der Massetemperatur des TPE, das als zweite Komponente eingespritzt wird. Trotz der gleichen TPE-Klasse zeigten die hier verwendeten TPE-U1 und TPE-U2 einen genau gegensätzlichen Einfluss dieses Parameters. Die Bestimmung der Oberflächenenergie konnte hier nicht zur Klärung des unterschiedlichen Verhaltens herangezogen werden, da die ermittelten Werte nahezu identisch sind.

ABS-Verbunde

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Verbundbildung bei einem ABS/TPE-U1-Verbund wurden diese Materialien gleichzeitig in ihrer Verarbeitungstemperatur variiert.

Die Bruchflächen wiesen weiße Verfärbungen auf und es waren geringe Reste des TPE-U1 auf dem ABS zu finden. Diese durch kohäsives Versagen erzeugten kleinen Flecken zeigten hier, dass die Verbundfestigkeit teilweise sehr gut war. Das TPE-U haftet somit besser am ABS als an dem oben gezeigten PA66, dessen Kombinationen adhäsives Versagen zeigten. Eine Steigerung der Verbundfestigkeit bzw. Bruchfestigkeit mit der Bestrahlung konnte nur für die Kombination mit den geringsten Massetemperaturen (210/180 °C) beobachtet werden (Abbildung 4-14).

Die Auswirkung der Temperatur ist hier wesentlich geringer als bei den Untersuchungen mit den PA66-Verbunden. Dies gilt auch für die Bestrahlung, die, unter Berücksichtigung der Streuung, eine leichte Tendenz zu besseren Verbundfestigkeiten bei höheren Bestrahlungsdosen zeigte.

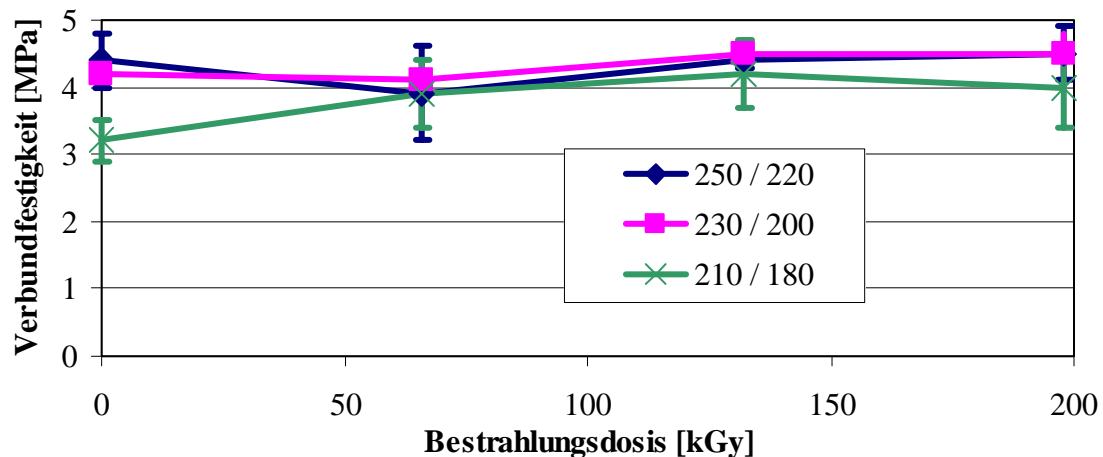


Abbildung 4-14: Verbundfestigkeit einer ABS/TPE-U1-Kombination (inkl. 3 % TAIC) bei Variation beider Massetemperaturen (1. Zahl ABS / 2. Zahl TPE-U1 Temperatur [°C])

Die Verbundhaftungen der Kombination ABS/TPE-U1 waren im unbestrahlten Zustand höher als eine Kombination von PA66 mit dem gleichen TPE-U1. Hier zeigte der Vergleich der Oberflächenenergien, dass ein deutlicher Unterschied zwischen den Verbundpartnern eine bessere Haftung bewirkte, als ein nahezu gleiches Verhältnis. Im Fall der PA66-Verbunde ist eine Gleichheit der Oberflächenenergien ($45:44=1,02$) bestimmt worden, während die obige ABS-Kombination ein Verhältnis von $56:44=1,27$ aufwies.

4.1.2.3. Haftfestigkeiten in Abhängigkeit der Materialien

Neben den bekannten Kombinationen mit guter Haftung aus dem Bereich der TPE-U wurden in ersten Versuchsreihen Materialien mit chemischer Verwandtschaft kombiniert. Dabei wurden TPE auf Amid-Basis mit Polyamiden (PA66 und PA6) jedoch erfolglos kombiniert. Bessere Ergebnisse konnte durch einen PP/TPE-V-Verbund (olefinische Materialien) erzielt werden. Auch die Shore-Härte zeigte bei Versuchen mit PA66/TPE-U-Verbunden einen Einfluss auf die Verbundfestigkeit in Zusammenhang mit der Bestrahlung.

Olefinische Verbunde

Wie bereits bei den Hart/Hart-Verbindungen gezeigt, ist auch ein Hart/Weich-Verbund besonders haltbar, wenn sich dabei um ähnliche Thermoplaste handelt. Die Kombination von PP mit TPE-V (PP/EPDM-Blend) zeigte einen besonders haltbaren Verbund. Das Versagen war bei allen Variationen kohäsiv, wobei der Bruch in der Mitte des TPE-V erfolgte. Hier verursachte der Angusspunkt eine Kerbwirkung. Die Verbundfestigkeit erreichte einen Maximalwert von 5,1 MPa und wurde durch die Bestrahlung auf 3,9 MPa reduziert (Abnahme um 23 %). Bei Berücksichtigung der Probengeometrie und des daraus

resultierenden Einflusses auf die Messwerte entsprach dieses Verhalten näherungsweise den Ergebnissen der TPE-Untersuchungen, die eine Bruchspannung für das TPE-V von 10 MPa im unbestrahlten Zustand und 6 MPa bei einer Dosis von 198 kGy ergaben. Zudem entsteht im oberen Bereich des TPE an der Verbindungsstelle zum Thermoplasten durch die Einschnürung des TPE ein 3-dimensionaler Spannungszustand, der zu einer höheren Vergleichsspannung führte, d.h. das Versagen trat im 2K-Verbund früher ein, als es im konventionellen Zugstab des TPE-V stattfindet.

Das matrixbildende Polymer PP des TPE-Blends ist im Gegensatz zu den anderen TPE-Blockcopolymeren, die mit ihren steifen Segmenten teilweise in kristallinen Bereichen verankert sind, frei beweglich. Daher ist es diesen Makromoleküle eher möglich in die Hartkomponenten einzudringen und dort zu verschlaufen. Der unpolare Charakter des PP unterstützt diesen Vorteil, was insgesamt zu einer hohen Verbundfestigkeit führt. Da das PP nicht sehr strahlenbeständig ist, nimmt die Verbundfestigkeit mit zunehmender Dosis ab.

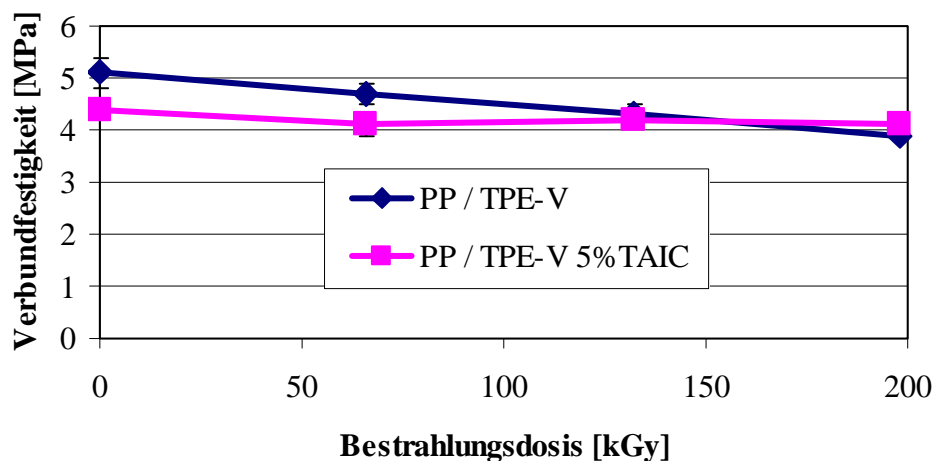


Abbildung 4-15: Hart/Weich-Verbund mit PP-haltigen Werkstoffen

Shore Härte

Ein weiteres Hindernis besteht in der geringen Kettenlänge der beweglichen Segmente im TPE-Blockcopolymeren. Zur weiteren Untersuchung wurden zwei TPE-U mit geringerer Shore-Härte (TPE-U3: 65A, TPE-U4: 61A) ausgewählt, die mit PA66 kombiniert wurden. Das weichere Verhalten der TPE wird über längere Kettensegmente erzielt, die die amorphe Phase im TPE ausbilden. Die Versuche mit diesen Materialien im Verbund mit PA66 zeigten ein sehr geringes Verbundfestigkeitsniveau, das aber mit steigender Bestrahlungsdosis anstieg (TPE-U3: um 33 %; TPE-U4: um 100 %, Abbildung 4-16). Dabei wiesen die beiden Materialien ein vorwiegend adhäsives Versagen mit glatten Bruchflächen auf.

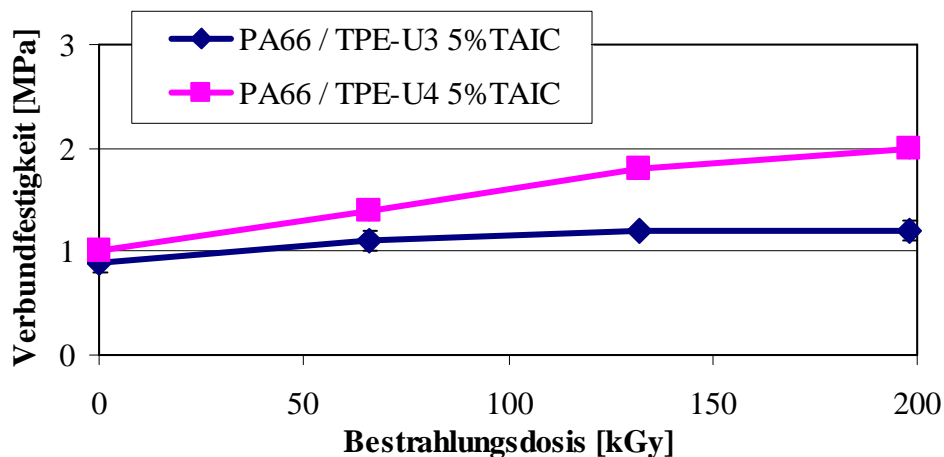


Abbildung 4-16: Verbundfestigkeit von PA66 in Kombination mit weichen TPE-U

4.1.2.4. Einfluss der Vernetzungshilfe TAIC auf die Verbundfestigkeit

Es zeigte sich, dass die Zugabe der Vernetzungshilfe TAIC deutlichen Einfluss auf die Verbundeigenschaften hatte. Hier konnte eine Abhängigkeit von der Materialkombination festgestellt werden, wie die Untersuchungen mit PA66- und ABS-Verbunden zeigten.

PA66-Verbunde

Abbildung 4-17 zeigt die Verbundfestigkeit einer PA66/TPE-U1-Kombination, die, unmodifiziert und mit TAIC vermischt, bestrahlt und geprüft wurde. Es ist dort eine Verschiebung der Verbundfestigkeit um rund 0,6 MPa zu geringeren Werten zu beobachten (rund –25 %), wenn TAIC zugegeben wird. Eine mögliche Erklärung dieser Schwächung ist die Bildung eines Films durch das TAIC in der Grenzfläche beim Spritzvorgang. Das TAIC hat einen Schmelzpunkt von zwischen 23 und 27 °C und einen Siedepunkt von 144 °C [nip95]. Beim Spritzgießprozess wurde das PA66 mit einer Temperatur von 280 °C verarbeitet. Abbildung 4-18-links zeigt den Kaltbruch eines mit TAIC vermischten PA66. Das kugelförmige Trägermaterial ist deutlich zu erkennen. Es ist porös und hat keinerlei Verbindung zum umgebenden PA66. Dagegen zeigt die Abbildung 4-18-rechts die gute Anbindung des Trägers in TPE-U1, das bei 205 °C verarbeitet wurde. Das TAIC ist zwar im LLD-PE gebunden, trat jedoch bei diesen hohen Temperaturen des PA66 aus dem Trägermaterial aus. Teile des Materials im Bereich des Formteilrandes gelangten an die Oberfläche, wenn die Schmelze auf die kalte Werkzeugwand traf. Dieser Film verhinderte im Bereich der Grenzfläche einen innigen Kontakt zum später aufgespritzten TPE, was durch die

Bruchbilder aus den Zugversuchen bestätigt wurde. Die Proben ohne TAIC wiesen raue, strukturierte Bruchflächen auf, an denen zum Teil Reste des TPE zu finden waren. Materialien mit TAIC verfügen über eine sehr glatte Bruchfläche. Die Durchdringung der Polymerketten der beiden Verbundpartner auf molekularer Ebene scheint hier unterbunden zu sein.

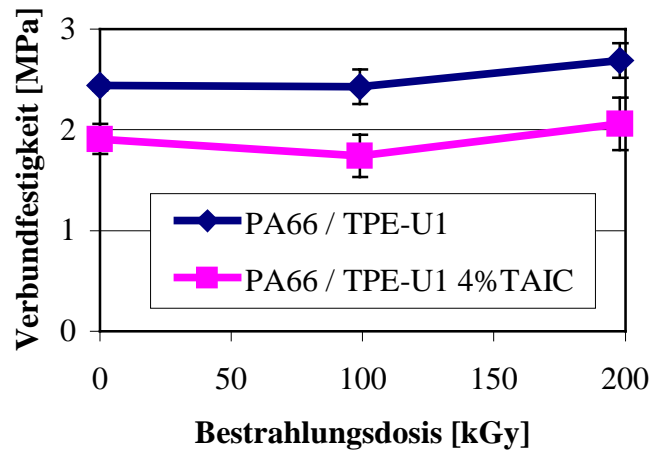


Abbildung 4-17: Einfluss der TAIC Zugabe auf einen PA66/TPE-U1 Verbund

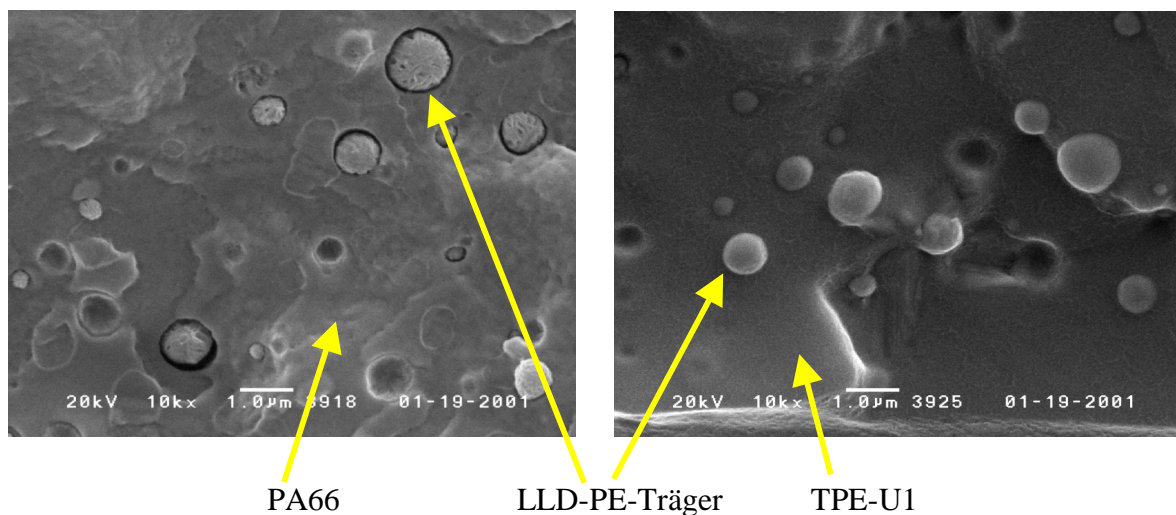


Abbildung 4-18: REM Aufnahme eines Kaltbruches von PA66 bzw. TPE-U1 mit 5 % TAIC

ABS-Verbunde

Zur Prüfung der Verbundeigenschaften in Abhängigkeit des TPE Typs wurde ein ABS mit zwei verschiedenen TPE auf Urethan-Basis kombiniert. Alle Materialien wurden bei 220 °C verarbeitet um den Einfluss der Temperaturen auszuschließen. Die resultierenden Verbundfestigkeiten sind in Abbildung 4-19 dargestellt.

Die Spannungs-Dehnungskurven der Versuchsreihen entsprachen denen des Typs III (vgl. Kapitel 4.1.2.1, Seite 67ff). Nach dem gekrümmten Verlauf der Kurven schloß sich ein Bereich des Fließens an, der sich durch ein lineares Spannungs-Dehnungsverhalten kenntlich machte. Nach Erreichen des Scheitelpunktes folgte das Versagen des Verbundes. Dabei hatte die

TPE-U1 Version nur einen kleinen Abschnitt des Fließens, während dieser beim TPE-U2 deutlicher ausgeprägter war. Die Bruchbilder zeigten in allen Fällen deutliche weiße Verfärbungen auf den Bruchflächen des üblicherweise milchigen TPE-Materials, die auf die Restfläche kurz vor dem Abreißen des TPE-U vom ABS hinwies. Dabei hatte die TPE-U2 Kombination deutlich kleinere verfärbte Bereiche als die TPE-U1 Variante. Eine Verschlaufung der Moleküle muss hier stattgefunden haben. Dies hatte eine starke Deformation auf molekularer Ebene in Oberflächennähe durch die Zugbeanspruchung zur Folge.

Die Bestrahlung erzeugte leicht unterschiedliche Auswirkungen. Im Fall des TPE-U1 wurde der Verbund geschwächt, während er in den anderen Fällen unverändert blieb oder verbessert wurde. Die auf den Bruchflächen erzeugten Markierungen wurden jedoch mit Einsatz des TAIC und höheren Bestrahlungsdosen im Fall des TPE-U2 größer. Beim TPE-U1 konnte keine diesbezügliche Veränderung innerhalb der Versuchsreihe nachgewiesen werden.

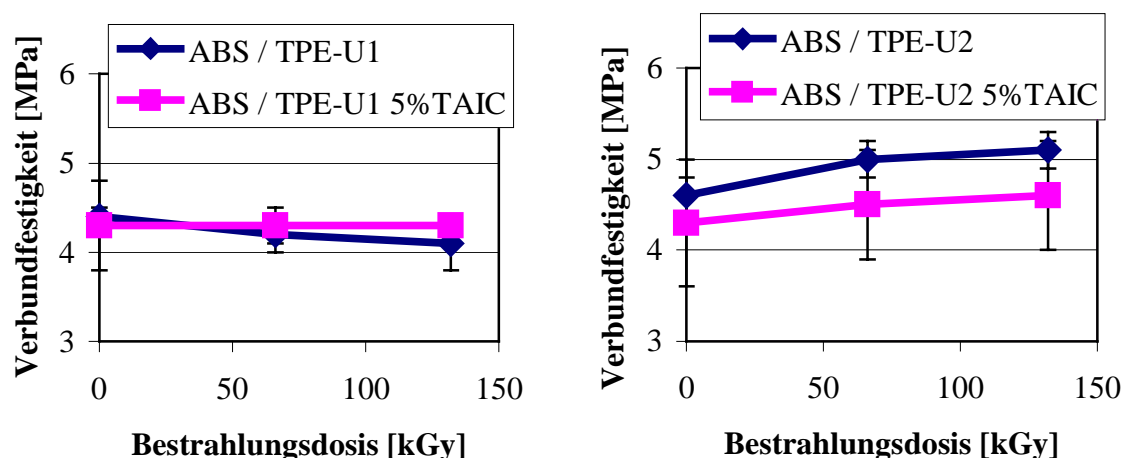


Abbildung 4-19: Verbundfestigkeiten von ABS Kombinationen mit TPE-U1 und TPE-U2 in Abhängigkeit des Vernetzungshilfsmittels und der Bestrahlungsdosis

Zur Bewertung der unterschiedlichen Verbundfestigkeiten wurde eine Messung der Oberflächenenergie herangezogen (Tabelle 4-2, Seite 72). Die Verträglichkeit ist aus theoretischer Sicht eine der Voraussetzungen zur Bildung eines haltbaren Verbundes. Die Größe dieser Kennwerte der beiden beteiligten Verbundpartner sollte nach Brinkmann /bri96/ ähnlich sein. Die Messung dieses Kennwertes ergab für die beiden TPE-U einen nur sehr geringen Unterschied in Relation zum ABS, so dass hier zwar die ähnlichen Verbundfestigkeiten der Kombinationen im unbestrahlten Zustand erklärbar sind, aber die unterschiedlichen Auswirkungen der Bestrahlung hier nicht ihre Ursache in dieser Stoffeigenschaft hatten. Somit konnte in der Kombination ABS/TPE-U2 von einer ansatzweisen Vernetzung in der Grenzschicht mit zunehmender Bestrahlungsdosis ausgegangen werden.

4.1.2.5. Verhalten haftungsmodifizierter Materialien nach der Bestrahlung

Einige Materialkombinationen wiesen bereits nach dem Spritzen nur eine geringe Haftung auf, die auch durch die Bestrahlung nicht wesentlich beeinflusst wurde. Bei einigen Materialkombinationen war die Verbundhaftung so gering, dass der Zugstab bei der Entnahme aus dem Werkzeug in Hart- und Weichelement zerfiel. Ziel der weiteren Untersuchungen war es deshalb die Haftung bereits vor der Bestrahlung heraufzusetzen.

Beim weiteren Vorgehen wurden zwei unterschiedliche Wege eingeschlagen: zum Einen wurden modifizierte TPE-Typen verwendet, die bereits mit aufgepfropften funktionellen Gruppen versehen sind. Zum Anderen wurde den Materialien ein weiteres funktionalisiertes Polymer zugegeben, wie es auch zur Haftvermittlung bei der Mehrschicht-Folienextrusion verwendet wird. Diese funktionellen Gruppen bzw. Polymere ermöglichen eine Verbesserung der Haftung, indem sie mit den Verbundpartnern kovalente Bindungen bilden oder über hohe Nebenvalenzkräfte zu einer Steigerung der Verbundeigenschaften führen /schm01/.

Gepfropfte Systeme auf TPE-S-Basis

Die bisherigen haftenden Verbundsysteme zeigten in der Regel ein überwiegend adhäsives Versagensverhalten. Nur kleine Bereiche in der Kontaktfläche wiesen eine so hohe Haftung auf, dass ein kohäsives Versagensbild entstand. Zur Steigerung der Haftung von TPE an konventionellen Thermoplasten werden in großem Maße TPE auf Styrolbasis mit funktionellen Gruppen (z.B. mit Maleinsäureanhydrid) gepfropft /klu99/. Ziel dieser Versuchsreihe war es die Steigerung der Verbundhaftung durch die gepfropften funktionellen

Gruppen in den TPE-Makromolekülen für eine weitere Anhebung der Verbundhaftung durch eine Bestrahlung mit β -Strahlen auszunutzen.

Die Auswirkungen der Bestrahlung auf solche Verbunde wurden hier anhand von TPE-S Typen untersucht, die speziell für die Haftung an PA66 und PBT modifiziert sind (Tabelle 4-3). Insgesamt wurden jedoch geringere Verbundfestigkeiten im Vergleich zu den nichtmodifizierten TPE gemessen (Abbildung 4-20). Dies kann auf die geringere Shore-Härte dieser Versuchsmaterialien im Vergleich zu den bisher betrachteten Werkstoffen und dem damit verbundenen unterschiedlichen chemischen Aufbau der TPE zurückgeführt werden. Die unterschiedliche Härte der TPE wird über das Verhältnis der amorphen und kristallinen Bereiche eingestellt (vgl. Kapitel 2.2.1.2, Seite 15f). Dabei erzielt ein größerer Anteil der amorphen Bereiche ein wesentlich weiches Materialverhalten. Die größere Beweglichkeit der Moleküle im amorphen Bereiche sind theoretisch Voraussetzung für eine Diffusion in die jeweils andere Phase und ermöglichen zudem eher eine strahleninduzierte Vernetzung.

Tabelle 4-3: Versuchsreihe mit TPE auf Styrolbasis

Versuchsnummer	Schulterbereich	Mittelbereich	Massetemperatur Schulterbereich [°C]	Massetemperatur Mittelbereich [°C]
1	PA66	TPE-S2	280	270
2	PA66 +5 % TAIC	TPE-S2 +5 % TAIC	280	270
3	PBT	TPE-S1	270	260
4	PE-HD	TPE-S2	240	240

Das TPE-S1 ist ein für Verbunde mit PBT geeignetes thermoplastisches Elastomer. In der Kombination mit dem faserverstärkten PBT zeigte es hier eine schwache Tendenz zu höheren Versagensspannungen durch eine Bestrahlung (Abbildung 4-20). Die Brüche erfolgten rein adhäsiv, so dass hier keinerlei chemische Reaktion stattgefunden haben konnte, die zur Verbundeigenschaftsveränderung beigetragen hätte.

Für die Kombination mit PA66 eignete sich laut Herstellerangabe /klu99/ das TPE-S2. Der Verbund versagte stets kohäsiv und zeigte ein deutliches Ansteigen der Zugfestigkeit mit zunehmender Bestrahlungsdosis (Zunahme um 60 %). Hier ist die Zunahme des Kennwertes allein auf die Versteifung des TPE-S2 durch die Bestrahlung zurückzuführen. Durch die Zugabe der Vernetzungshilfe TAIC von 5 % war eine weitere Anhebung der Verbundeigenschaften zu erwarten. Es zeigte sich aber auch hier wiederum, dass das TAIC zu einer deutlichen Schwächung des Verbundes führte. Der Bruch ist hier rein adhäsiv und

korreliert somit mit den Erkenntnissen aus Kapitel 4.1.2.4 (Seite 75ff), wonach das TAIC ebenfalls zu einer Schwächung des Verbundes durch eine Filmbildung in der Grenzschicht führt

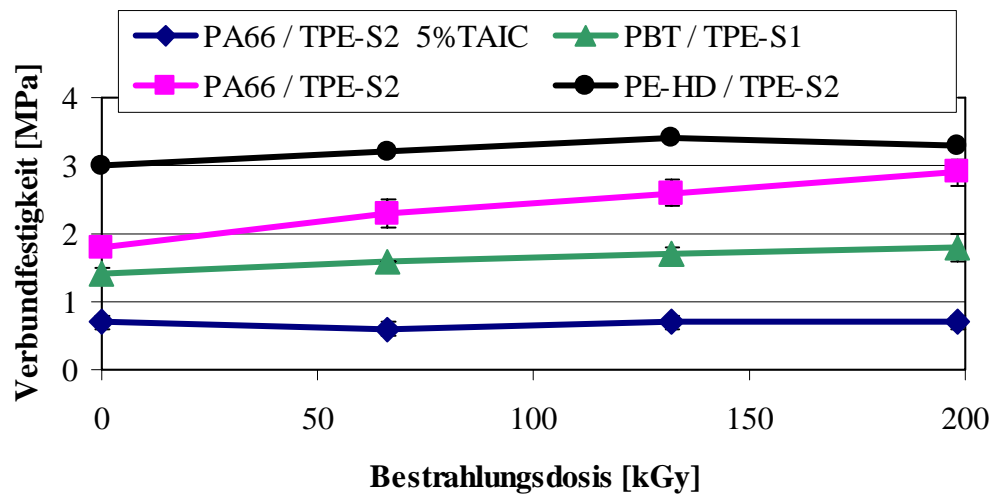


Abbildung 4-20: Verbundfestigkeit haftungsmodifizierter TPE auf Styrolbasis

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das TPE-S2 mit einem PE-HD kombiniert. Die Bruchflächen zeigten ein vollständig kohäsives Versagen. Wie bereits in Kapitel 4.1.1.2 (Seite 64) festgestellt, führte die Kombination eines TPE-S auch hier an einem unpolaren Material (PE-HD) zu deutlich höheren Festigkeiten, obwohl das TPE-S2 speziell für den Verbund mit PA66, also einem Material mit hohen Nebenvalenzkräften, modifiziert war.

Modifikation der Hartkomponente mit funktionalisierten Polymeren

Das Ziel dieser Versuchsreihe war es die Auswirkungen der Bestrahlung auf die Verbundfestigkeit durch die Zugabe eines Verträglichkeitsvermittlers zur Hartkomponente und Kombination mit einem haftungsmodifizierten TPE zu untersuchen. Die Idee dieser Verbesserung der Verbundhaftung bestand in der Kombination von harten und weichen Thermoplasten, die jeweils mit funktionellen Gruppen für ein weiteres drittes Polymer modifiziert waren. Dadurch kann sich eine Möglichkeit zur Verbesserung der Haftung eines Hart/Weich-Verbundes eröffnen, wenn für die Hartkomponente kein direkt haftungsmodifiziertes TPE zur Verfügung steht.

Für die Hartkomponente wurde ein PP verwendet, dass zusätzlich mit einem funktionalisierten Polyolefin (mit Glycidylmethacrylat gepfropftes PE (PE-g-GMA), mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes PP (PP-g-MSA)) vermischt wurde. Diese Zusätze, die als Masterbatch vorlagen, wurden zu je 5 % mit dem Material der Hartkomponente manuell vermischt und in die Spritzgießmaschine gegeben. Als Weichkomponente wurde ein jeweils für PA66 und PBT haftungsmodifiziertes TPE auf Styrolbasis verwendet.

In der ersten Versuchsreihe wurde ein für PP/PA-Verbundfolien funktionalisiertes PP (PP-g-MSA) verwendet. Als Weichkomponente wurde das für Polyamidverbunde optimierte TPE-S2 eingesetzt. Die so erzeugten Verbunde versagten zum größten Teil kohäsiv, so dass keine Aussage über eine zusätzliche strahleninduzierte chemische Reaktion in der Grenzschicht getroffen werden kann. Die Bestrahlung führte zu einer sehr geringen Verbesserung der Zugfestigkeit des TPE-S2 von etwa 20 % nach einer Bestrahlung mit 66 kGy im Vergleich zur unbestrahlten Probe (Abbildung 4-21).

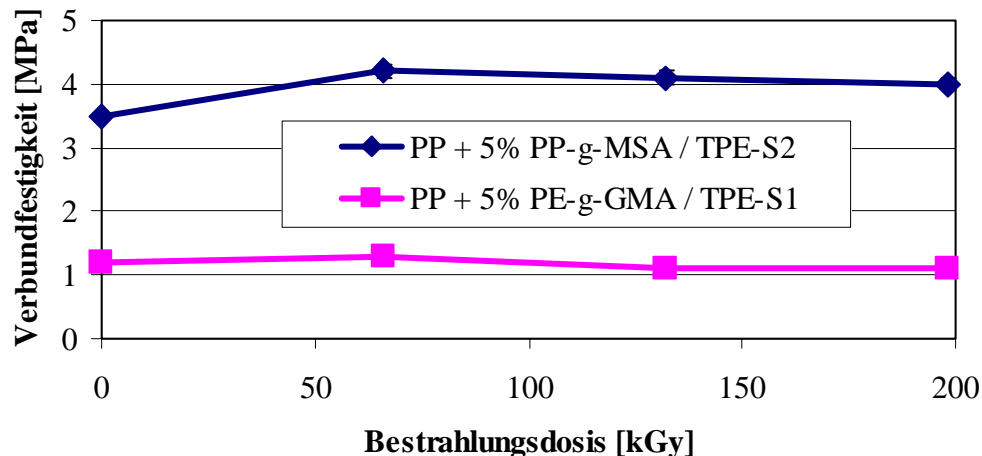


Abbildung 4-21: Veränderung der Haftung durch Zugabe von Verträglichkeitsvermittler in Polypropylen bei Kombination mit einem TPE-S

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das gleiche Prinzip für eine Kopplung der harten und weichen Phase über eine Haftungsmodifikation der Kunststoffe für Polyesterverbunde angewandt. Das PP wurde mit PE-g-GMA vermischt und mit dem für PBT geeigneten TPE-S1 kombiniert. Die Verbundfestigkeit zeigte bei der Variation der Bestrahlungsdosis nur geringfügige Veränderungen. Die im Zugversuch zerstörten Probekörper zeigten stets glatte Bruchflächen, so dass davon auszugehen ist, dass hier durch die Bestrahlung keine Reaktion zwischen den funktionellen Gruppen stattgefunden hat.

4.1.2.6. Nachbehandlung „Tempern“

Das Tempern ist eine Möglichkeit der Nachbehandlung von Kunststoffformteilen um deren mechanische Eigenschaften zu steigern. Dieses Verfahren wird auch im Bereich der TPE-Anwendungen zu diesem Zweck verwendet /des94/. Dabei wird das Bauteil soweit erwärmt, dass ein Nachkristallisieren der Makromoleküle stattfinden kann. Für das TPE-U1 sind Temperaturen von 80 bis 90 °C bei einer Lagerdauer von 20 Stunden empfohlen /des94/. Der Einfluss des Tempern auf den Verbund wird durch eine entsprechende Lagerung eines ABS/TPE-U1 Verbundes bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen. Die Probekörper verfügten über eine verschiedene thermische Vorgeschichte, d.h. sie wurden bei

unterschiedlichen Massetemperaturen gespritzt, und wiesen dementsprechend im spritzfrischen Zustand verschiedene Eigenschaften auf. Das Tempern sollte hier ein Angleichen der Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperbedingungen bewirken.

Der Verbund wurde bei Massetemperaturen für das ABS von 210 bis 250 °C bzw. für das TPE-U1 von 180 bis 220 °C gespritzt. Die Probekörper wurden bei Temperaturen zwischen 80-120 °C für 24 h gelagert und anschließend nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur im Zugversuch getestet. Die erzielten Zugfestigkeiten sind in Abbildung 4-22 dargestellt. Bei Temperaturen von 80 und 90 °C wurde eine deutliche Annäherung der Zugfestigkeiten der Probekörper zu einem gemeinsamen Wert, unabhängig von der thermischen Vorgeschichte beim Spritzgießen, beobachtet. Ab einer Lagertemperatur von 100 °C zeigte sich jedoch insgesamt ein deutlicher Abfall der Zugfestigkeit. Das Spannungs-Dehnungsverhalten änderte sich im Temperatursprung von 100 auf 110 °C. Bei niedrigen Temperaturen war ein leicht gekrümmter Verlauf zu beobachten (vgl. Abbildung 4-9, Seite 67). Ab 110 °C änderte sich dieses Verhalten auf einen linearen Verlauf und zeigte somit ein typisch sprödes Versagen.

Die Beweglichkeitssteigerung der Makromoleküle durch die Temperaturanhebung hat offensichtlich eine Entschlafung und Separation der Moleküle zur Folge, was zu einer Schwächung des Verbundes führt. Dies wird auch durch die Messungen der Oberflächenenergien bestätigt. In diesem Fall ist die geforderte Ähnlichkeit dieser Größe für eine hohe Verbundhaftung nicht gegeben. Das Verhältnis beträgt $56:44 = 1,27$, was auf eine deutliche thermodynamische Unverträglichkeit deutet. Zusätzlich korreliert die Fließgrenztemperatur¹ des ABS von 98 °C nahezu der Temperatur, ab der ein signifikanter Abfall der Verbundfestigkeit zu beobachten war.

Unter der Annahme, dass der Tempervorgang ausreichend lang war und sich so ein thermodynamisches Gleichgewicht bilden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass die zwei Materialien im Bereich der Grenzschicht vollständig getrennt vorlagen. Die durch den Spritzgießvorgang erzeugten Verschlaufungen und Verhakungen bestanden nun nicht mehr. Die Haftung der Komponenten beruhte nun ausschließlich auf den verhältnismäßig geringen Nebenvaleanzkräften.

¹ Dieser Temperaturkennwert wird bei der Spritzgieß-Simulation durch die FEM verwendet und zeigt die Grenze von festem und flüssigem (=fließfähigem) Zustand auf (siehe Kapitel 4.2.3, Seite 91 ff).

Das Tempern ist demnach ein Verfahren, dass sich ausschließlich zur Festigkeitssteigerung von Polymeren bzw. Formteilen eignet, die nur aus einer Komponente bestehen. Bei einem Verbundbauteil lässt sich dieses Verfahren nicht erfolgreich anwenden.

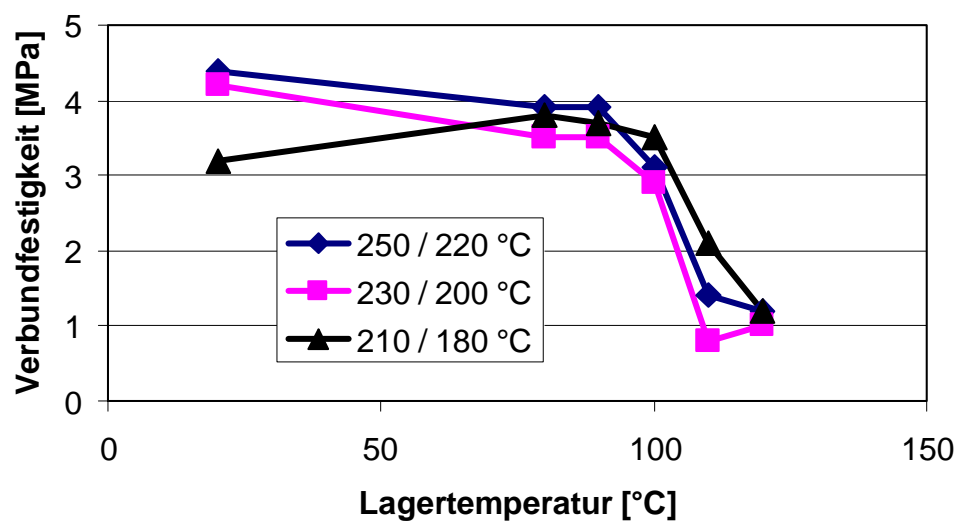


Abbildung 4-22: Tempern des ABS/TPE-U1-Verbundes mit unterschiedlicher thermischer Vorgeschichte

4.2. Simulation der Verbundhaftung

Die Verfahrensparameter - insbesondere die Massetemperatur der zweiten Komponente und die Werkzeugtemperatur - zeigten einen relativ großen Einfluss auf die Verbundeigenschaften. Wesentlich ist dabei die Kontakttemperatur der Materialien, die durch die Verfahrensparameter bei der Verbundbildung bestimmt wird. Die zuerst eingespritzte Komponente erkaltet zunächst beim Kontakt mit dem metallischen Schieber. Die resultierende Temperatur im Bereich der zukünftigen Kontaktstelle wird durch die Stoffwerte des Materials, der Werkzeugwandtemperatur und der Kühlzeit bestimmt. Wenn die erste Komponente formstabil ist, kann das zweite Material aufgespritzt werden, wobei die erste Komponente an der Oberfläche wieder aufgeschmolzen wird. Dieser Vorgang ist dem Schweißen sehr ähnlich. Dabei zeigten weitere Untersuchungen [bri96, kuh99], dass nicht nur eine hohe Massetemperatur der zweiten Komponente aufgrund der erhöhten Beweglichkeit der Makromoleküle für ein verstärktes Verschlaufen und somit für eine erhöhte Haftung sorgt, sondern auch die Oberflächenenergie der Stoffe bedeutsam ist. Die Massetemperatur ist in diesem Zusammenhang jedoch der einzige Parameter, der durch den Verarbeiter direkt und schnell variiert werden kann. Es ist zu klären, ob sich ein Zusammenhang der Haftung und der Berechnung der Kontakttemperaturen beim Verbundspritzgießen herstellen lässt.

Dazu wurden mit Hilfe des Simulationssystems CADMOULD/MEX (Version 1.01) [ikv96b] Temperaturfelder im Bereich der Grenzschicht des 2K-Schulterstabes berechnet und mit den Ergebnissen entsprechender Versuchsreihen verglichen. Als Modellkombination wurden die Hart/Weich-Verbunde PA66/TPE-U1, PA66/TPE-U2 und ABS/TPE-U1 verwendet. Die Eingangsdaten der Simulation wurden ebenso variiert wie die Verfahrensparameter (Masse- und Werkzeugtemperaturen) der Versuchsreihen. Die berechneten Temperaturen wurden mit den Messwerten des eingebauten IR-Sensors verglichen. Abschließend wurden die erzielten Verbundhaftfestigkeiten mit den Simulationen korreliert um die Möglichkeit einer Vorhersage der Haftungseigenschaften der Materialkombinationen zu prüfen.

4.2.1. Berechnung der Temperaturfelder

Für die Simulation wurde der Bereich des Mittelteils, ein Stück des angrenzenden harten Schulterbereiches und ein Teil des Werkzeugs in vereinfachter Form als FEM-Netz modelliert. Dazu wurde die Achsensymmetrie des Probekörpers ausgenutzt, um die Elementzahl und somit die Rechenzeit gering zu halten. Der Ausschnitt im Bereich der Grenzfläche der beiden Materialien ist in Abbildung 4-23 dargestellt.

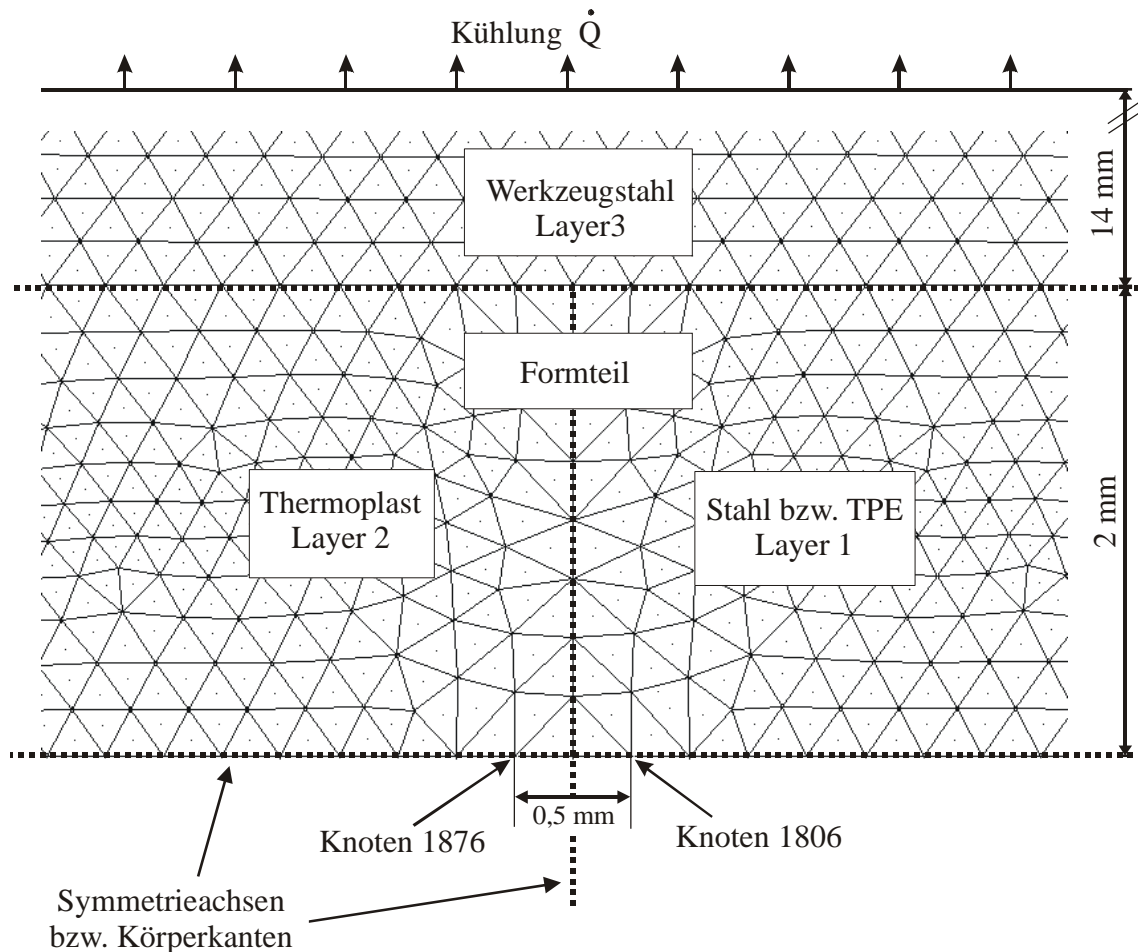


Abbildung 4-23: Ausschnitt des FE-Netzes zur Simulation des Temperaturfeldes

Ferner wurden noch einige weitere Vereinfachungen getroffen:

- Stoffwerte: Zur Simulation werden Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Dichte der Materialien benötigt. Zu Beginn der Berechnung liegen die Stoffe im schmelzflüssigen Zustand vor und erstarren dann anschließend. Die Änderung der Stoffwerte mit der Temperatur kann durch das Programm nicht berücksichtigt werden. (Weiteres siehe Kapitel 4.2.2, Seite 87f)
- Geometrievereinfachungen: Es wurde nur ein kleiner Bereich um die Grenzfläche im Zugstab modelliert. Hier konnte aufgrund der Symmetrie an der x- und y-Achse eine Vereinfachung zu Gunsten der Elementzahl und Rechenzeit getroffen werden.
- Wärmestromrichtung: Das Simulationsprogramm berücksichtigt Wärmeströme nur in der Ebene. Alle Ströme senkrecht zur Betrachtungsebene werden nicht erfasst. Hier handelt es sich zwar um die schmale Seite des Zugstabes (4 mm Breite im Vergleich zu 10 mm Höhe), es wird jedoch an dieser Stelle ein kleiner Fehler erwartet.

- Temperaturverteilung beim Start der Berechnung ist konstant: Durch den Füllvorgang wird das Material einer starken Scherung ausgesetzt, die nicht konstant über alle Volumenelemente hinweg ist. Dadurch entsteht eine unterschiedliche dissipative Erwärmung des Materials. Somit ergibt sich im Formteil bereits bei der Füllung eine Temperaturverteilung, die nicht durch die anschließende Simulation des Abkühlens berücksichtigt wird. Die resultierende Ungenauigkeit, die sich durch diese nicht konstante Temperaturverteilung im betrachteten Formteilabschnitt ergibt, kann vernachlässigt werden, da für die Abkühlung lange Zeiten angenommen werden. Damit kann ein Temperatúrausgleich stattfinden, bevor die zweite Komponente aufgespritzt wird.
- Wärmeübergang vom Werkzeugstahl zum Kühlmedium: Aus den Einstellwerten des Kühlaggregates und unter der Annahme einer turbulenten Strömung in den Kühlkanälen wird der Wärmeübergangskoeffizient zu $9000 \text{ W/m}^2\text{K}$ berechnet /wag93/.

Für die Auswertung der Temperaturberechnungen in der Grenzfläche der beiden Thermoplaste konnten aus rechentechnischen Gründen nicht die direkten Knoten auf der Symmetrielinie zwischen den Layern 1 und 2 benutzt werden. Deshalb wurden Knoten gewählt (Nummer 1876 und 1806), die unmittelbar hinter der Grenzfläche liegen. Dabei befindet sich der Knoten 1876 im Bereich des Thermoplasten, der als erstes eingespritzt wird. Der Knoten 1806 liegt in der Weichphase. Der eingebaute Infrarot-Sensor befindet sich 6mm von der Grenzfläche entfernt und wird durch den Knoten 753 simuliert.

Die Berechnung des Temperaturfeldes erfolgte in zwei Schritten: Im ersten Schritt wurde die Temperaturverteilung im FEM-Netz berechnet, nachdem der Schulterbereich mit Thermoplastschmelze gefüllt war. Dem FEM-Netz wurden im Bereich des Mittelteils des Zugstabes zunächst die Werkstoffeigenschaften des Werkzeugstahls zugewiesen (Layer 1 = Stahl). Der übrige Bereich bekam die Daten des Thermoplasten (Layer 2 = Thermoplast), wobei als Starttemperatur für allen Knoten die Massetemperatur der Thermoplastschmelze verwendet wurde. Im zweiten Schritt musste das Ziehen des Schiebers und das Füllen mit dem TPE im Mittelteil des Stabes simuliert werden. Dazu wechselte in diesem Bereich nach der ersten Abkühlphase die Werkstoffeigenschaft von Stahl auf das entsprechende TPE (Layer 1 = Stahl --> TPE). Die Temperaturen des FE-Netzes wurden aus dem ersten Berechnungsschritt übernommen, wobei sie für Layer 1 durch die TPE-Massetemperatur ersetzt wurden. Die Dauer der Abkühlphasen ist vorher durch die Auswertung der Spritzgießversuche mit Hilfe des Messwerterfassungssystem PROMON /promon/ ermittelt worden.

4.2.2. Stoffwerte zur Simulation

Für die Simulation der Temperaturfelder beim Verbundspritzgießen werden thermische Materialdaten (Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit) und die Dichte benötigt. Da diese Werte unter anderem eine Funktion der Temperatur sind, sind verschiedene Werte erforderlich um den Abkühlprozess im Werkzeug beschreiben zu können.

Falls nicht anders angegeben, wurden die Materialdaten den Prospekten der jeweiligen Hersteller entnommen (Tabelle 4-4). Die Werte zum Zustand „Schmelze“ beziehen sich auf eine Temperatur, die für die Verarbeitung des Werkstoffs typisch ist.

Tabelle 4-4: Verwendete Werkstoffdaten zur Simulation

	Wärmeleitfähigkeit λ [$\frac{\text{W}}{\text{m K}}$]		Wärmekapazität c_p [$\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$]		Dichte ρ [$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$]	
	23 °C	Schmelze	23 °C	Schmelze	23 °C	Schmelze
PA66 /bmbf01/	0,295	0,275	1,7	2,6	1130	980
ABS	0,17	0,17	1,3	1,3	1050	1050
TPE-U1	-	0,14	-	1,7	-	1020
TPE-U2	-	0,22	1,65	2,0	1190	1030
Stahl (1.2311)	38,4	-	0,46	-	7850	-

Die Tabelle zeigt bereits die Unterschiede der thermischen Stoffwerte der Kunststoffe von Festkörper und Schmelzezustand. Weiterführende Untersuchungen zeigten eine deutliche nicht konstante Abhängigkeit von der Temperatur, Druck und Kristallisationsgrad /mon01/. Diese Einflussgrößen werden in diesem Simulationsprogramm nicht berücksichtigt. Stattdessen wird mit konstanten Stoffwerten bei der Abkühlung gerechnet. Dies impliziert direkt eine Fehlerquelle bei der Temperaturberechnung. Zusätzlich sind die Messverfahren zur Bestimmung thermischer Stoffwerte zum Teil mit relativ großen Unsicherheiten behaftet /ehr99/. Das gilt besonders für die Wärmeleitfähigkeit. In /mon01/ konnte für diese Größe ein systematischer Fehler von 25 % nachgewiesen werden. Die Fehler für die Wärmekapazität liegen im Bereich von 10 %, während für die Dichte eine Ungenauigkeit von 5 % vorliegt.

Damit eine Verbindung zwischen den Komponenten entstehen kann, muss die erste Komponente beim 2K-Spritzen ein weiteres Mal angeschmolzen werden. Dabei liefert die im zweiten Schritt eingespritzte heiße TPE-Schmelze die notwendige Energie für den bereits abgekühlten ersten Thermoplasten. Das thermische Verhalten des wiederanzuschmelzenden Thermoplasten ist somit entscheidend zur Bewertung des Haftungsentstehung.

Zur Bestimmung der Auswirkung eines ungenauen Stoffparametersatzes wird für die Kombination PA66/TPE-U1 eine Variation dieser Werte für das PA66 um die oben beschriebenen Genauigkeiten vorgenommen, d.h. beispielsweise wurde die Wärmeleitfähigkeit zwischen 0,206 und 0,344 W/mK variiert.

Der resultierende Versuchsplan (Anhang B) ist ein faktorieller Zweistufenplan mit Zentralpunkt. Der Simulationsablauf entspricht dem Spritzgießzyklus eines 2K-Schulterstabes, wobei die Werkzeugtemperatur 60 °C, die Massetemperatur des PA66 280 °C, die Massetemperatur des TPE-U1 210 °C und die Pausenzeit zwischen den beiden Einspritzzyklen 18 Sekunden betrug. Der wesentliche Temperaturverlauf im PA66 ist durch den Knoten 1876 wiedergegeben. Die Auswirkungen der variierten Stoffwerte zeigt Abbildung 4-24. Der für die Haftung wichtige Zeitabschnitt liegt kurz nach dem Auftreffen der zweiten Schmelzekomponente (in dieser Versuchsreihe nach 18 Sekunden).

Aufgrund der relativ schlechten Wärmeleitfähigkeit des Kunststoffs im Bereich des Layer 2 erreicht die Temperatur erst nach wenigen Sekunden ihr Maximum (hier bei Zeitschritt 21). Es zeigte sich ein deutliches Abweichen der Temperaturverläufe durch unterschiedliche thermische Stoffdaten. Die Unterschiede der Variationen zum Zentralpunkt betrugen am Zeitschritt 21 10,9 °C (8,2 %) zu höheren und 7,1 °C (5,4 %) zu geringeren Werten. Dabei werden die Extremverläufe der Temperatur erwartungsgemäß von den Variationen p2 (Maximum) und p7 (Minimum) gebildet. Variation p2 beinhaltet die Kombination von geringster Wärmekapazität, höchster Wärmeleitfähigkeit und geringster Dichte. Im Fall p7 ist es umgekehrt. Die großen Abweichungen durch übliche Stoffwertfehler zeigen, dass die berechneten Temperaturen nur unter Vorbehalt zur Korrelation mit der Haftfestigkeit bzw. zur Vorhersage der Verbundhaftung herangezogen werden können.

Die Temperaturabweichungen durch die Stoffwertungenauigkeiten des Verbundpartners bei der Berechnung treten nur in Grenzschichtnähe bzw. Oberfläche auf. Im Formteilinneren haben diese Ungenauigkeiten keinen Einfluss.

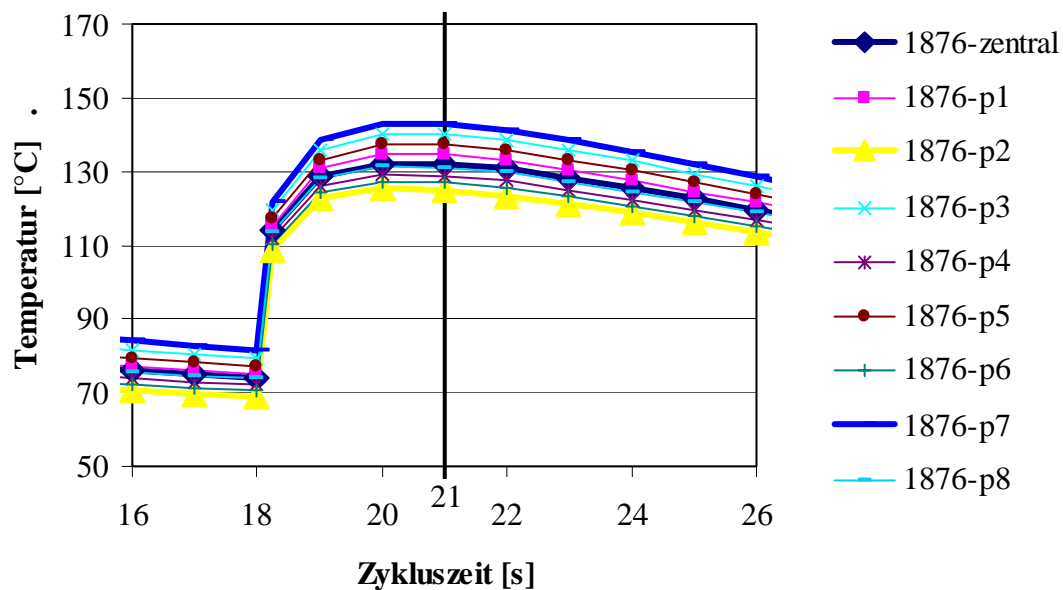


Abbildung 4-24: Einfluss einer Stoffwertvariation auf die berechnete Temperatur in Grenzschichtnähe (Knoten 1876)

4.2.3. Korrelation von Messung und Rechnung

Die Berechnung der Temperaturfelder durch die FEM ist maßgeblich durch die Güte der Stoffwerte beeinflusst. Inwieweit sich Simulation und Versuch deckten, sollte ein Vergleich der Messwerte des im 2K-Werkzeug eingebauten IR-Temperatursensors mit den berechneten Werten des FEM-Modells am Knoten 753 zeigen. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wurden die Verbundfestigkeiten mit den simulierten Temperaturen dieser Materialkombinationen korreliert. Ziel war eine Verknüpfung von Prozessdaten mit einer erzielten Bauteileigenschaft.

Temperaturberechnung

Ein Vergleich von simulierter und gemessener Temperatur ist in Abbildung 4-25-oben dargestellt. Insgesamt zeigte sich nur eine mäßige Übereinstimmung der Werte aus dem Versuch und der Simulationsrechnung.

Im ersten Zyklusabschnitt bestimmt die Werkzeugwandtemperatur die Simulationsergebnisse und die IR-Sensor-Messung. Die Werte des Knoten 753 zeigten zunächst die Werkzeugwandtemperatur, während der Sensor die Aufheizung des Metallschiebers durch das Einspritzen der Komponente 1 registrierte und entsprechend anstieg. Nach dem Einspritzen des TPE kletterten beide Werte sprunghaft an und fielen dann als Funktion der Zeit exponentiell ab.

Die Messwerte des Sensors zeigten einen im Vergleich zum Simulationswert zu hohen Wert an. Auch die Geschwindigkeit des Temperaturabfalls war wesentlich geringer. Die Ursachen für diesen Unterschied liegen sowohl in der unzureichenden Berücksichtigung der Abhängigkeit der Materialdaten von den Umgebungseinflüssen des Spritzgießprozesses bei der Simulation als auch im Messprinzip des IR-Sensors begründet. Die Stoffwerte verändern sich deutlich mit Variation des Drucks und der Temperatur, wie sie beim Spritzgießen in großem Maße stattfinden. Das Simulationsprogramm kann dieses Verhalten nicht nachbilden, so dass hier ein Fehler entsteht. Der IR-Sensor kann zwar einem sehr dynamischen Signal folgen, lieferte jedoch statt einer Oberflächentemperatur einen integralen Wert der Temperatur über die gesamte Dicke des Zugstabes [bmbf01]. Somit ist das Signal ein Mittelwert aus dem noch schmelzflüssigen Mittenbereich und den bereits erstarrten Randbereichen nahe der kalten Werkzeugwände. Der angezeigte Wert entsprach damit nicht der gesuchten Oberflächentemperatur und lag in seinem Absolutwert zu hoch.

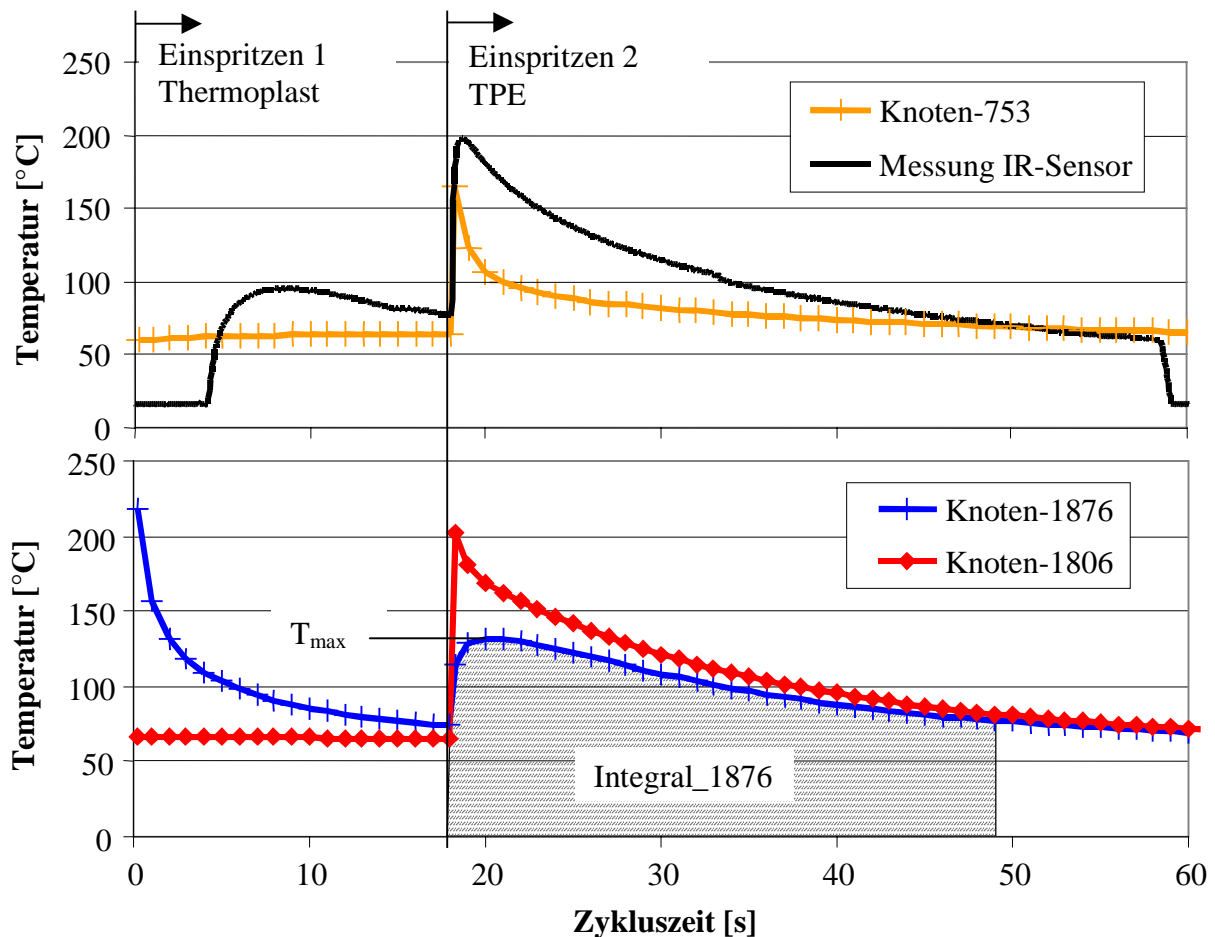


Abbildung 4-25: Vergleich von berechnetem und gemessenem Temperaturverlauf (hier: PA66/TPE-U1 280/210 °C)

Abbildung 4-25 unten zeigt den berechneten Temperaturverlauf der Knoten 1876 und 1806, die im Bereich der Grenzschrift des 2K-Verbundes direkt nebeneinander, jedoch in unterschiedlichen Materialabschnitten, liegen (vgl. Abbildung 4-23, Seite 85).

Der berechnete Temperaturverlauf des Knoten 1876 zeigt zunächst nach dem Einspritzen des Thermoplasten einen exponentiellen Abfall bis zum Erreichen der Werkzeugtemperatur (Abbildung 4-25: Zeitschritt 0 bis 18). Mit dem Einspritzen des TPE stieg die berechnete Temperatur zuerst sprunghaft an und näherte sich anschließend langsam dem Maximalwert T_{\max} . Je nach Versuchseinstellung wurde dieser Wert erst 2 bis 4 Sekunden nach dem Einspritzen des TPE erreicht. Anschließend fielen die Temperaturen exponentiell ab, wobei sie sich bis zum Ende des Spritzgießzykluses angleichen. Der große Temperaturunterschied zu Beginn der Simulation ist durchaus realistisch, trotz des geringen Abstandes der Knoten 1876 und 1806 von nur 0,5 mm. Allerdings konnte ein schnelleres Angleichen der Temperaturen erwartet werden.

Verbundfestigkeitsvoraussage

Eine wesentliche Größe zur Beeinflussung der Verbundhaftung ist die Temperatur. Zur Voraussage der Verbundeigenschaften wurde Größen verwendet, die das Material und den Prozess beschreiben.

Als Stoffeigenschaft ist hier die Oberflächenenergie zu nennen. Die Messungen dieser Größe zeigten bei den hier gewählten Kombinationen von PA66 mit TPE-U1 und TPE-U2 keinen Unterschied relativ zueinander (vgl. Tabelle 4-2, Seite 72), so dass dieses Kriterium zur Berechnung der Verbundfestigkeit dieser Kombinationen ausschied.

Alternativ wurde eine materialcharakteristische Temperatur verwendet, die als Kriterium für eine mögliche Verschlaufung von Makromolekülen der beiden beteiligten Komponenten geeignet ist. Die Bildung eines Verbundes beim Mehrkomponentenspritzgießen ist dem Schweißen sehr ähnlich. Die bei diesem Fügeverfahren notwendige Temperatur liegt deutlich oberhalb von T_G (bei amorphen Kunststoffen) bzw. T_m (bei teilkristallinen Werkstoffen), also einer Temperatur, bei der ein Fließen des Werkstoffs noch möglich ist. In den aktuellen Simulationsprogrammen zur Berechnung des Spritzgießprozesses von Kunststoffbauteilen wird daher zur Vereinfachung der Rechnung die Fließgrenztemperatur (T_{FG}) verwendet. Sie ist keine physikalische Größe, sondern wird durch empirische Verfahren bestimmt und trennt den fließfähigen vom festen Zustand des Kunststoffs. Gleichzeitig kann dieser Wert als Kriterium für eine hohe und geringe Kettenbeweglichkeit herangezogen werden, wie sie zur Verschlaufung der Makromoleküle zur Erzielung einer Verbundhaftung benötigt wird. Dieser Wert ist in der hier verwendeten Simulationssoftware vorhanden und so auf einfache Weise

ohne zusätzlichen Messaufwand verfügbar. Für die hier verwendeten Kunststoffe ABS und PA66 beträgt die Fließgrenztemperatur 98 bzw. 200 °C. Diese Größe wurde zur Bewertung des Temperatureinflusses auf die Festigkeit mit der berechneten maximalen Massetemperatur in Grenzschichtnähe kurz nach dem Einspritzen des TPE verknüpft: $T_{\max} - T_{FG}$. Eine große positive Differenz der Temperaturen bedeutet eine hohe Kettenbeweglichkeit und somit ein hohes Potenzial zur Verschlaufung oder Entschlaufung, je nach thermodynamischer Verträglichkeit. Bei den Kombinationen mit PA66 als Hartkomponente lag die Fließgrenztemperatur deutlich oberhalb der Massetemperatur, weshalb hier negative Werte entstanden. Dies deutet auf eine sehr geringe Kettenbeweglichkeit hin. Im Fall des ABS ist eine positive Differenz vorhanden, weshalb eine gute Verbundbildung erwartet werden konnte.

Die Werte der Temperaturdifferenz $T_{\max} - T_{FG}$, des Temperaturintegrals des Knotens 1876 über der Zeit, die Pausenzeit zwischen den Einspritzphasen und die gemessene Haftfestigkeit sind in Anhang C wiedergegeben. Aus diesen Werten wurde über eine Regression ein formelmäßiger Zusammenhang der simulierten Größen zur Verbundfestigkeit berechnet:

Kombination PA66/TPE-U1:

$$\sigma_1 = 2796,9 - 0,45 * Integral_1876 + 8,0 * (T_{\max} - T_{FG}) - 43,173 * Pausenzeit$$

Kombination PA66/TPE-U2:

$$\sigma_2 = 3,218 - 0,00038 * Integral_1876 + 0,053 * (T_{\max} - T_{FG}) + 0,168 * Pausenzeit$$

Kombination ABS/TPE-U1:

$$\sigma_3 = -54,869 + 0,025 * Integral_1876 - 0,692 * (T_{\max} - T_{FG})$$

mit:

Integral_1876: Integral des Temperaturverlaufs des Knoten 1876 ab der zweiten Einspritzphase mit einer Länge von 30 Sekunden (Die Integralbildung ermöglicht hier die Berücksichtigung des zeitlichen Verlaufs der Temperatur)

$T_{\max} - T_{FG}$: Differenz aus maximaler Temperatur des Knoten 1876 in der zweiten Einspritzphase und Fließgrenztemperatur der Hartkomponente, zur Berücksichtigung der Prozesstemperatur beim Kontakt der beiden Phasen in Relation zur theoretischen Beweglichkeit der Kunststoffschmelze

Pausenzeit: Abstand der beiden Einspritzphasen, der den Fortschritt der Abkühlung des zuerst eingespritzten Materials wiedergibt

Einschränkend muss hier erwähnt werden, dass es sich hier statistisch um einen sehr kleinen Beobachtungsraum handelte, so dass sich hier ein Bestimmtheitsmaß von 1 ergab (Abbildung 4-26). Es zeigte sich jedoch, dass sich die berechneten Temperaturen in Grenzschichtnähe und die Fließgrenztemperatur zur Vorhersage der Verbundfestigkeit verwenden ließ. Dabei ergab sich wiederum die berechnete Temperatur T_{\max} aus den Verfahrensparametern (Massetemperatur, Werkzeugtemperatur, Pausenzeit zwischen den beiden Einspritzphasen des 2K-Prozesses) und den Stoffwerten der verarbeiteten Kunststoffe.

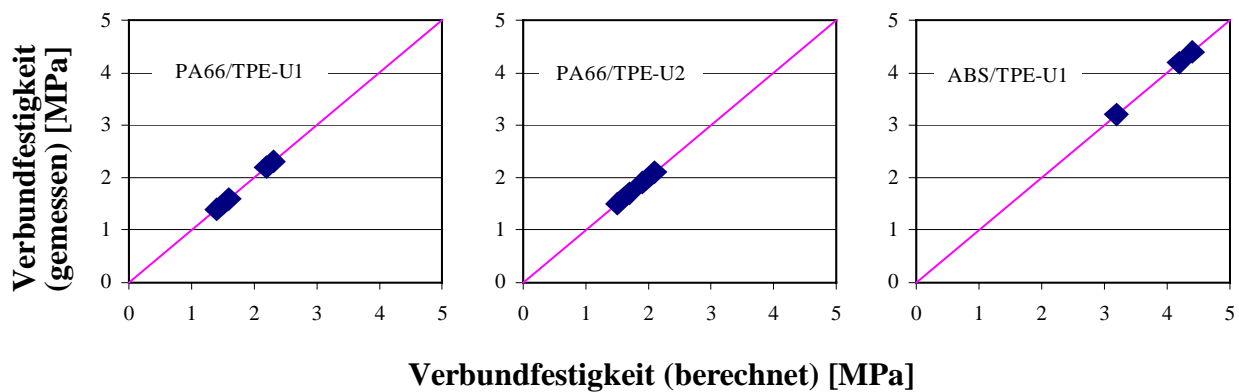


Abbildung 4-26: Gegenüberstellung gemessener und berechneter Verbundfestigkeiten

Die Berechnungen zeigten, dass es grundsätzlich möglich ist die Verbundfestigkeit im Voraus zu berechnen. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen von Brinkmann /bri96/. Dabei muss jede Materialkombination separat untersucht werden, da keine allgemeingültige formelmäßige Beschreibung bestimmt werden konnte. Auch der Stoffparameter „Oberflächenenergie“ konnte hier kein sicheres Ergebnis mit einem ausreichenden Bestimmtheitsmaß liefern.

4.3. Auswirkungen der Bestrahlung auf das Verhalten der TPE

Zur Untersuchung des Einflusses von Elektronenstrahlen, Beanspruchungsbedingungen und Zusatzstoffen auf die mechanischen Eigenschaften der thermoplastischen Elastomere wurden 100*100*3,2 mm³ große Platten spritzgegossen, bestrahlt und anschließend mit verschiedenen Verfahren geprüft. Zur Auswahl kamen hier Materialien aus der Tabelle 3-2 (Seite 47). Zur Bestimmung des Einflusses der Vernetzungshilfe TAIC wurde diese den TPE mit 2 bzw. 5 % zudosiert, so dass sich eine Probenliste gemäß Tabelle 4-5 ergab.

Tabelle 4-5: Probenliste „TPE-Platten“

Material	ohne TAIC	2 % TAIC	5 % TAIC
TPE-U1	x	x	x
TPE-U2	x	x	x
TPE-V	x	x	x
TPE-A	x	x	nicht herstellbar

4.3.1. Zugversuche an TPE

Für die Prüfung im Zugversuch wurden sowohl gestanzte als auch spritzgegossene Schulterproben verwendet. Falls nicht explizit beschrieben, wurden die gestanzten Proben dabei parallel zur Strömungsrichtung des Kunststoffes in den Platten entnommen (vgl. Abbildung 3-2, Seite 50). Die beim Zugversuch erzielten Messwerte streuten in einem Bereich von 2 bis 7 %. Nur in Ausnahmefällen wurden Streuungen von 10 % beobachtet (vgl. Anhang H).

Spannungs-Dehnungsverhalten der TPE nach einer Bestrahlung

Abbildung 4-27 zeigt das unterschiedliche mechanische Verhalten der ausgewählten TPE im unbestrahlten Zustand. Allen Materialien ist ein steifes und linear-elastisches Werkstoffverhalten bis zu einer Dehnung von rund 30 % gemeinsam. Danach beginnt der Werkstoff zu fließen, das heißt, die Spannungs-Dehnungskurve flacht stark ab. Die Molekülketten im amorphen Bereich beginnen sich umzulagern und gleiten voneinander ab. Bei sehr hohen Dehnungen (ab 400 %) nimmt die Spannung wiederum stärker zu, das Material verfestigt sich. Es kommt zu Kristallisationseffekten [99]. Die gestreckten Kettensegmente können weitere Belastungen nur durch Veränderungen innerhalb der kristallinen Bereichen realisieren, was eine wesentlich höhere Spannung erfordert.

Abschließend führt eine weitere Belastung zum Bruch. Zum Vergleich ist ein vulkanisierter Naturkautschuk (NR-Reifenmischung) den thermoplastischen Elastomeren gegenübergestellt. Hier zeigt sich ein nahezu linear-elastisches Spannungs-Dehnungsverhalten über die gesamte Deformation bis zum Bruch.

Die resultierenden mechanischen Eigenschaften der hier untersuchten TPE unterscheiden sich deutlich. So ließen sich die TPE auf Urethan-Basis (TPE-U1 und TPE-U2) bis über 800 % dehnen. Das TPE-A versagte erst oberhalb von 500 %, während das TPE-V bereits bei 300 % Dehnung riss. Ein wesentlich steiferes Materialverhalten war im Bereich kleinster Dehnungen (bis 30 %) besonders für TPE-A im Vergleich zu den TPE-U Typen zu finden.

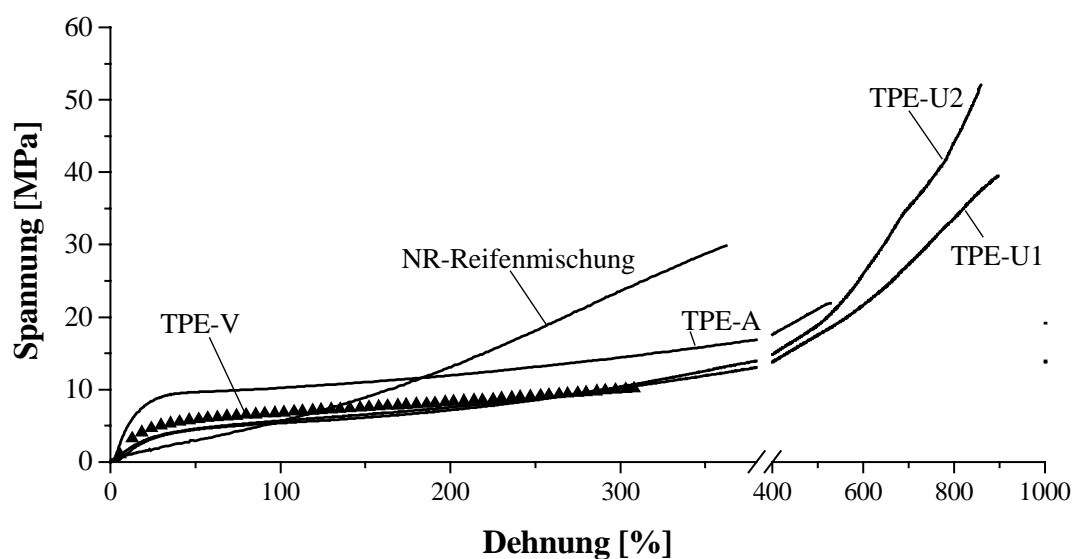


Abbildung 4-27: Spannungs-Dehnungs-Kurven unbestrahlter TPE

Beim Vergleich des Spannungs-Dehnungsverhaltens der TPE und des klassischen Kautschuks, sind die Rückstelleigenschaften der Materialien zu beachten. Mit einem Laststeigerungsversuch wurden die Proben um einen bestimmten Betrag gedehnt und dann entlastet. Die resultierende Restdehnung ist in Abbildung 4-28 dargestellt. Anschließend wurde die Probe erneut belastet, wobei die Dehnung in 10 %-Schritten bis zum Maximalwert von 200 % erhöht wurde.

Wie erwartet zeigte die chemisch-vernetzte NR-Reifenmischung die geringsten Restverformungen. Die TPE wichen davon deutlich ab. Sie zeigten eine wesentlich höhere Restverformung, wobei die maximale Dehnung und das Verhalten im Bereich kleinster Dehnungen (<30 %) zu beachten sind. So hatten die TPE-U ein sehr hohes Gesamtdehnvermögen und im unteren Dehnbereich ein dem NR durchaus vergleichbares geringes Restdehnungsverhalten. Bei hohen Dehnungen stieg der Restdehnungsanteil jedoch deutlich über den der NR-Mischung. Das TPE-A und TPE-V zeigten zwar im unteren

Dehnbereich ähnlich geringe Restdehnungsanteile, die jedoch bei höheren Dehnungen stark anstiegen.

Eine Bestrahlung und die Zugabe des Vernetzungshilfsmittels hatten nur eine geringe Auswirkung auf die Restdehnung. Innerhalb dieses kleinen Messbereiches von maximal 200 % konnte nur das TPE-V eine Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis zeigen, wobei das Material mit zunehmender Dosis früher versagte.

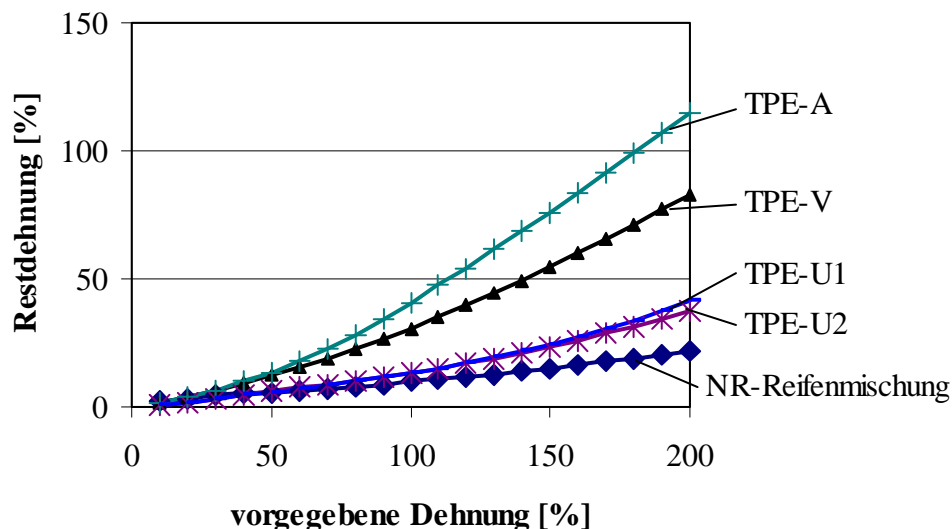


Abbildung 4-28: Restdehnung bestimmt durch einen Laststeigerungsversuch (Steigerung um 10% Dehnung je Belastungszyklus)

Im Zugversuch wird eine deutliche Abhängigkeit des Spannungs-Dehnungsverhaltens vom Materialtyp und der Bestrahlungsdosis deutlich (Abbildung 4-29).

Im Allgemeinen lässt sich dieses Verhalten in drei Phasen unterteilen: Bis zu einer Dehnung von 20 % verhalten sich die TPE nahezu linear elastisch (Phase I). In den amorphen Bereichen unterliegen die Makromoleküle Abstandsänderungen zwischen Atomen und Valenzwinkelverzerrungen. Mit zunehmender Dehnung (>30 %) wird ein Zustand viskoelastischen Fließens (Phase II) erreicht, der sich durch eine relativ geringe Spannungszunahme im mittleren Bereich der Spannungs-Dehnungskurve auszeichnet. Die Ketten strecken und orientieren sich. Mit weiterer Dehnung schließt sich der viskose Bereich (Phase III) an, in dem die Makromoleküle voneinander abgleiten. Hier werden auch kristalline Bereiche einbezogen, die eine überproportionale Erhöhung der Spannung zur Folge haben.

Das TPE-V zeigt ein Spannungs-Dehnungsverhalten das die ersten beiden Phasen beinhaltet. Der viskose Zustand kann nicht erreicht werden. Mit zunehmender Bestrahlungsdosis nehmen Bruchdehnung und -spannung deutlich ab. Da das TPE-V ein PP/EPDM-Blend ist, kann

dieses Material bzgl. der Morphologie in erster Näherung mit einem kugelgefüllten PP verglichen werden. Das PP hat dabei einen vergleichsweise geringen Volumenanteil. Wird das TPE bestrahlt, tritt ein Kettenabbau ein. Aufgrund des geringen Anteils des PP macht sich dies mit zunehmender Bestrahlungsdosis durch ein früheres Versagen bemerkbar.

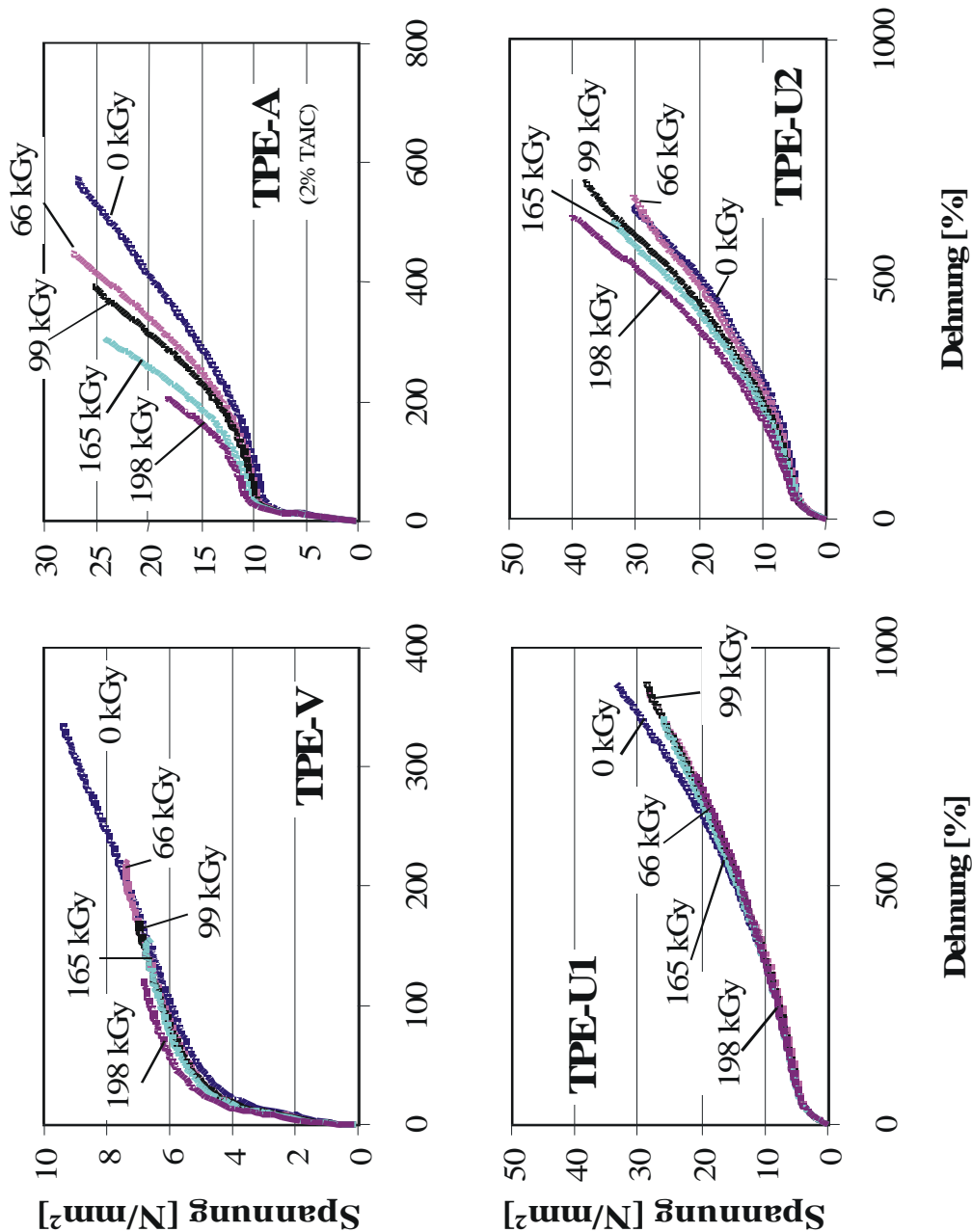


Abbildung 4-29: Spannungs-Dehnungsverhalten der TPE (mit 5 % TAIC) nach Bestrahlung

Das TPE-A zeigte ein Spannungs-Dehnungsverhalten mit allen drei Phasen. Dabei setzte die Phase des viskosen Fließens (Phase III) mit zunehmender Bestrahlungsdosis schon bei kleineren Dehnungen ein und erfolgte zugleich mit einer stärkeren Spannungszunahme. Das

bedeutet, dass ein Abgleiten der Polymerketten voneinander mehr Kraft erforderte. Dies ist ein Indiz für eine Vernetzung oder Kettenverlängerung durch die Bestrahlung.

Die beiden TPE-U Typen zeigten Ähnlichkeit mit dem elastomertypischen S-förmigen Spannungs-Dehnungsverhalten. Dabei unterschieden sie sich in der Phase des viskosen Fließens (Phase III). Das TPE-U1 zeigte bei sehr hohen Dehnungen einen geringeren Anstieg der Spannung mit zunehmender Bestrahlungsdosis. Gleichzeitig wurden Bruchspannung und -dehnung geringer. Das TPE-U2 hatte im Gegensatz dazu einen signifikant steileren Verlauf der Kurven zu verzeichnen. Dabei stiegen die Bruchspannungen sehr deutlich an, während sich die Bruchdehnungen uneinheitlich verhielten. Somit war ein Polymerabbau beim TPE-U1 wahrscheinlich, während das TPE-U2 einer Vernetzung unterlag.

Zur Beurteilung des Einflusses von Bestrahlung und Vernetzungshilfsmittelgehalt auf die mechanischen Eigenschaften, die im Zugversuch geprüft wurden, sind in Abbildung 4-30 die Bruchspannung und -dehnung dargestellt.

Aus den Diagrammen des TPE-U1 ist zu entnehmen, dass dies bei einer Bestrahlung vorzugsweise zum Kettenabbau neigte. Die Bruchspannungen nahmen mit der Bestrahlungsdosis stetig ab. Bei den Bruchdehnungen war nur bei dem Material ohne Vernetzungshilfe TAIC ein leichter Anstieg der Dehnung zu erkennen. Die Verkürzung der Polymerketten hatte zur Folge, dass diese bereits bei kleineren Spannungen und Dehnungen keinen Halt an benachbarten Ketten fanden und der Werkstoff daher früher versagte. Die Anhebung der Bruchdehnung und die gleichzeitige Absenkung der Bruchspannung mit dem TAIC-Gehalt zeigte, dass dieser Zusatz eher als Gleitmittel zwischen den Polymerketten wirkt.

Im Vergleich zum TPE-U1 zeigte das TPE-U2 eher eine Neigung bei Bestrahlung in Anwesenheit des TAIC zu vernetzen. Während die Verläufe der Kennwerte ohne diese Hilfsmittel sehr ähnlich waren, so konnte das Material bei einem Gehalt von 5 % TAIC eine Steigerung von Bruchdehnung und -spannung verzeichnen. Dies deutete auf eine Vernetzung des Materials hin. Durch die Vernetzungsstellen war kein Abgleiten der Polymerketten möglich, so dass das Material erst bei einer höheren Spannung versagte.

Das TPE-A zeigte einen starken Abfall der Bruchdehnung durch die Bestrahlung, wobei die Zugabe der Vernetzungshilfe TAIC den Abfall signifikant verstärkte. Die Bruchspannung des reinen Materials blieb nahezu konstant, während sie nach einer Zugabe von 2 % TAIC deutlich abnahm. Somit konnte bei dem unmodifizierten TPE-A von einer Vernetzung ausgegangen werden. Das TAIC begünstigte dagegen den Kettenabbau durch die Bestrahlung.

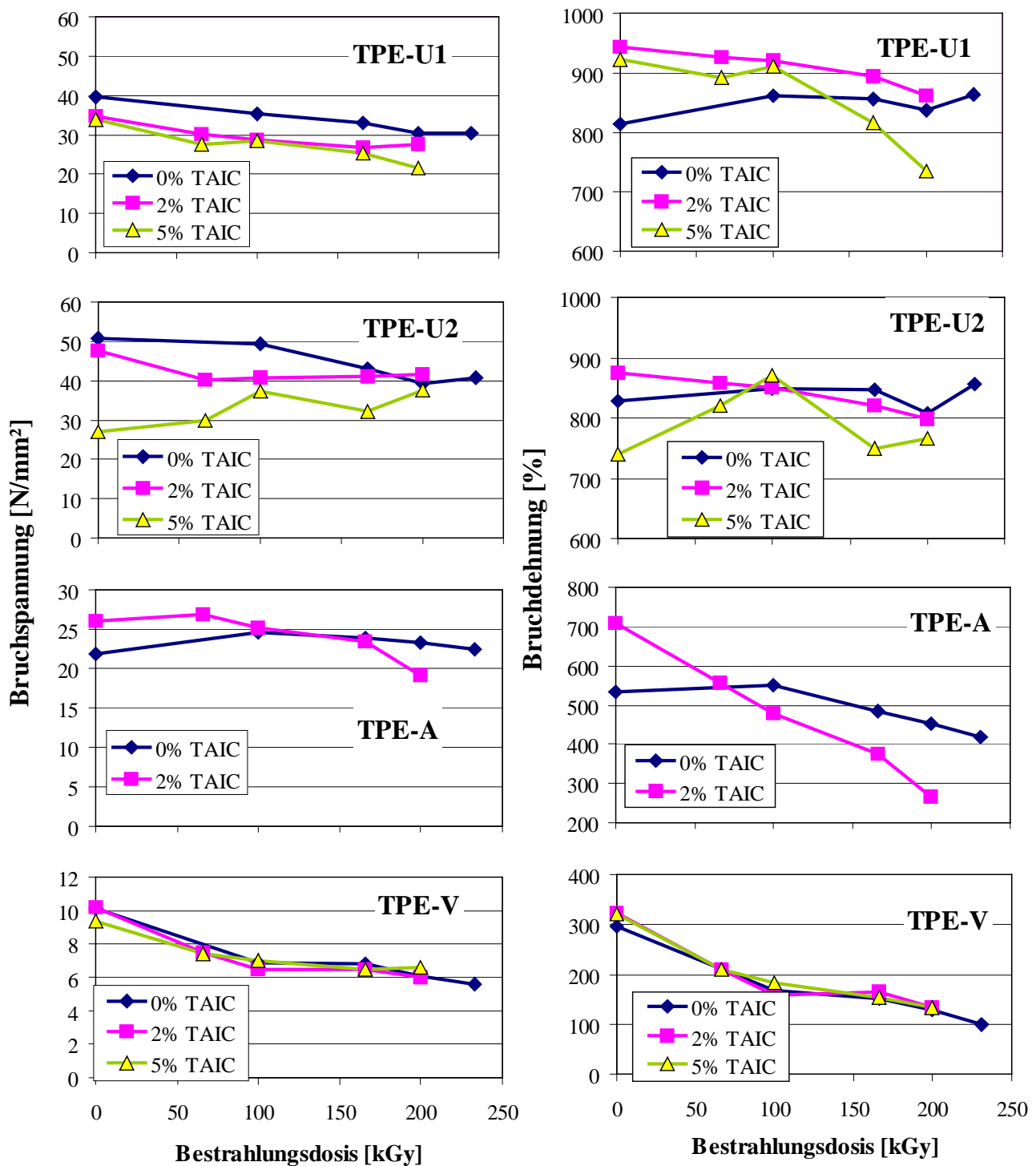


Abbildung 4-30: Bruchspannungen und -dehnungen der bestrahlten TPE-Proben

(Werte und Streuung siehe Anhang H)

Das TPE-V verzeichnete bezüglich der Bruchspannung und -dehnung einen deutlichen Abfall der Kennwerte mit der Bestrahlung, was zunächst auf einen starken Polymerkettenabbau deutete. In [gis91] konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Bestrahlung von TPE-V nicht nur um einen Kettenabbau mit der einhergehenden Verschlechterungen der mechanischen Eigenschaften handelt. Es konnte dort nachgewiesen werden, dass das PP in das EPDM Netzwerk bei der Bestrahlung eingebaut wird. Die hier dargestellten Messwerte konnten dies

nicht belegen. Die Zugabe von TAIC sollte den Kettenabbau kompensieren. Es stellte sich heraus, dass der Anteil der Vernetzungshilfe TAIC für die Änderung des mechanischen Verhaltens unbedeutend war.

Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit

Das mechanische Verhalten der Materialien wird nicht nur durch deren chemischen Aufbau und Morphologie, sondern auch durch die Belastung selbst beeinflusst. Zur Analyse dieses Verhaltens wurden beispielhaft gespritzte S2-Schulterstäbe aus TPE-U2, TPE-A und TPE-A mit 4 % TAIC nach der Bestrahlung im Zugversuch getestet. Dabei wurde mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 25 und 200 mm/min geprüft.

Die Bruchspannung und Bruchdehnung zeigten erwartungsgemäß eine Verschiebung zu geringeren Werten mit zunehmender Belastungsgeschwindigkeit (Abbildung 4-31). Dabei wurden die Kennwerte bei jeder Einstellung nahezu um den gleichen Betrag verschoben. Grundsätzlich zeigte sich auch hier das gleiche Materialverhalten in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis wie bei den Proben aus Abbildung 4-30. Neben dem bekannten Kettenabbau des TPE-U2 wurde hier die deutliche Vernetzung des TPE-A in Anwesenheit des Vernetzungshilfsmittels deutlich. Bei einem Gehalt von 4 % TAIC im TPE-A stieg die Bruchspannung, während die Bruchdehnung stark fiel. Dieses gegenläufige Verhalten deutet im Allgemeinen auf eine Vernetzung hin.

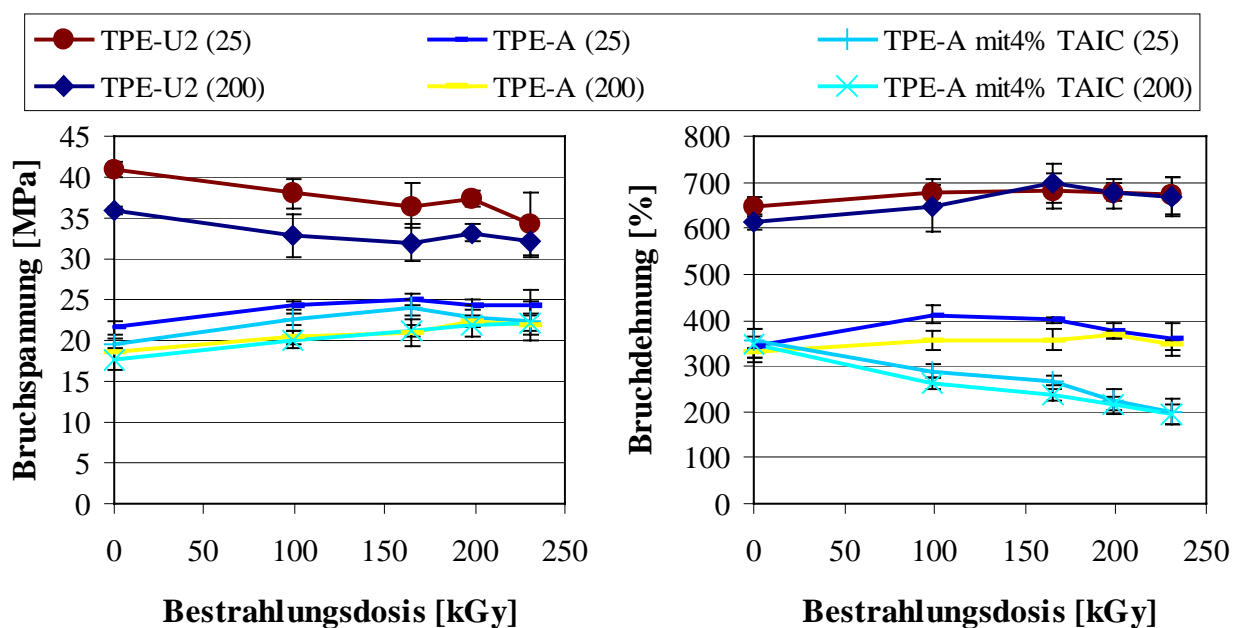


Abbildung 4-31: Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Belastungsgeschwindigkeit und Bestrahlungsdosis (in Klammern: Prüfgeschwindigkeit in mm/min)

Einfluss der Probenherstellbedingungen (Orientierung)

Die Prüfung der Richtungsabhängigkeit der Probenentnahme auf die Bruchdehnung zeigte eine starke Materialabhängigkeit (Abbildung 4-32). Dazu wurden S2-Zugstäbe aus unbestrahlten Platten ohne Vernetzungshilfe sowohl in Fließrichtung, als auch orthogonal dazu entnommen (vgl. Abbildung 3-2). Alle Proben wurden mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 200 mm/min geprüft. Bei den beiden TPE-U zeigten sich bei der Bruchdehnung nur geringfügige Unterschiede in beiden Richtungen. Dagegen zeigten das TPE-A und TPE-V sehr deutlich Einflüsse durch die Probenorientierung. Beim TPE-A trat ein Unterschied von 81 % auf, während beim TPE-V eine Differenz von 57 % gemessen wurde. Die Ursache für das Verhalten des TPE-A konnte über mikroskopische Methoden nicht ermittelt werden. Eine mögliche Erklärung für das TPE-V liefert die Morphologie des Materials. Da es sich hier um ein Blend mit fein verteilten Elastomerpartikeln handelte, konnte diese beim Spritzgießen durch die hohen Scherkräfte in eine Vorzugsorientierung ausgerichtet bzw. verstreckt werden.

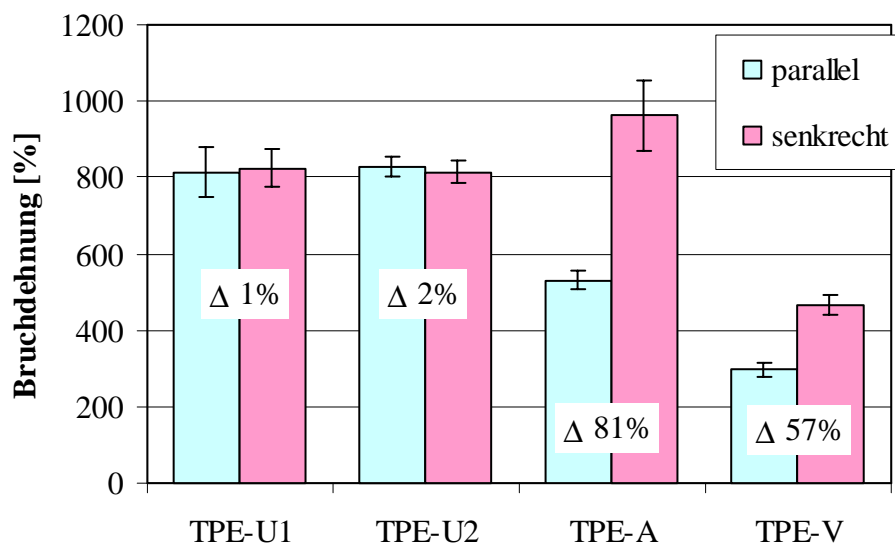


Abbildung 4-32: Einfluss der Fließrichtung auf die mechanischen Eigenschaften der TPE

Einen weiteren fertigungsbedingten Einfluss auf die mechanischen Kennwerte brachte der Vergleich von spritzgegossenen und gestanzten S2-Schulterstäben. Die gespritzten Proben hatten eine Dicke von 2 mm, während die aus der Platte gestanzten Körper eine Dicke von 3,2 mm aufwiesen. Neben der geringeren Dicke hatten die Spritzlinge zusätzlich den Einfluss der Breitenbegrenzung durch die Kavität des Werkzeuges und somit einen völlig anderes Strömungsprofil beim Füllvorgang.

Die Auswirkungen waren deutlich materialabhängig und hatten signifikante Unterschiede in der Bruchdehnung und -spannung (Abbildung 4-33). So lagen die Werte der unbestrahlten Materialien in der gespritzten Variante beim TPE-U2 rund 30 % (Bruchspannung) bzw. 26 %

(Bruchdehnung) und beim TPE-A 15 bzw. 38 % unterhalb der Kennwerte der gestanzten Proben. Mit zunehmender Bestrahlung näherten sich dann die Kennwerte deutlich an.

Die hier gezeigten Ergebnisse widersprechen den üblichen Beobachtung, wonach die gespritzten Prüfkörper eine höhere Bruchspannung und -dehnung aufwiesen als die durch mechanische Bearbeitung erzeugten Probekörper. Letztere haben in der Regel kleine Kerben an der Oberfläche, die zu einem frühzeitigen Versagen führen. Diese Schädigungen traten hier hinter den Einfluss der Strömungssituation bei der Probenherstellung zurück, was durch deutlich höhere Kennwerte belegt wurde.

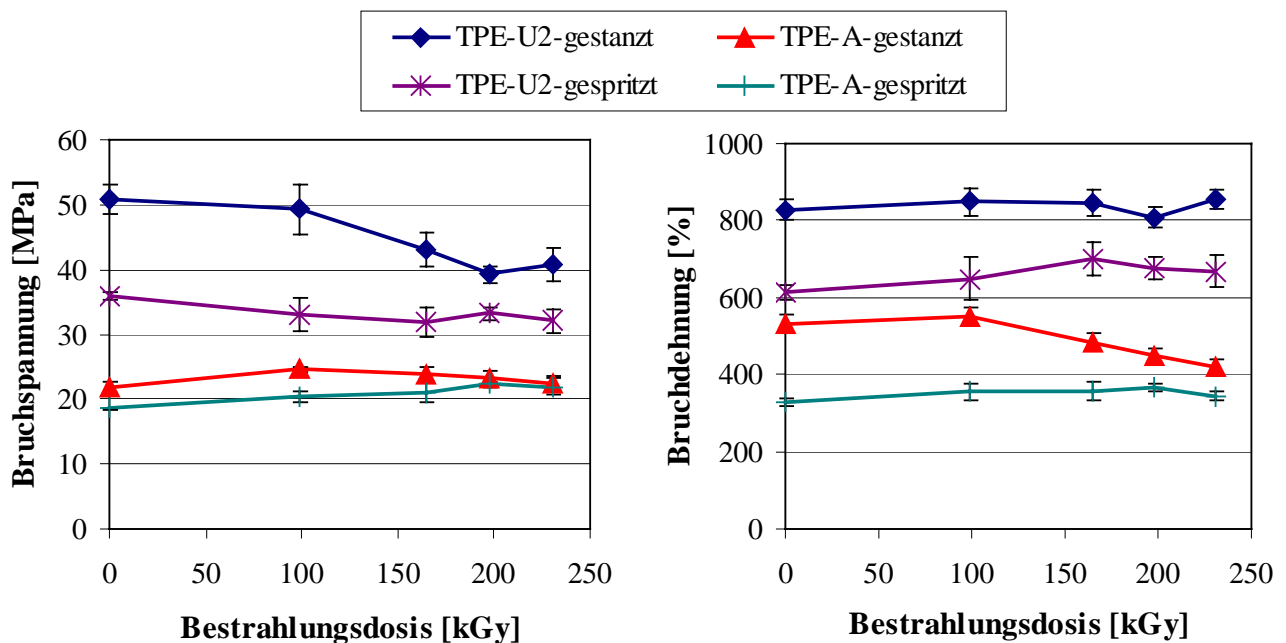


Abbildung 4-33: Vergleich gestanzter und spritzgegossener TPE-Zugstäbe

4.3.2. Zusammenfassung der TPE-Zugversuche

Die Spannungs-Dehnungs-Verläufe aller TPE zeigten insbesondere bei Dehnungen unterhalb von 100 % keine Abhängigkeit von der Bestrahlung. Erst bei höheren Dehnungen waren deutliche Unterschiede messbar. Die Bruchspannungen und Bruchdehnungen der TPE wiesen auf unterschiedliche Auswirkungen der Bestrahlung hin, die jedoch im Allgemeinen zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führten. Dabei konnten auch innerhalb einer Materialklasse deutliche Unterschiede auftreten. Während beim TPE-U1 mit einem Kettenabbau zu rechnen war, wurden bei einer Zugabe von TAIC beim TPE-U2 Vernetzungsstellen gebildet. Beim TPE-A konnte bei geringen Bestrahlungsdosen auch eine Vernetzung beobachtet werden, die jedoch bei höheren Dosen wieder rückgängig gemacht wurde. Das TPE-V zeigte ausschließlich Symptome eines Kettenabbaus.

Die Ergebnisse zeigten, dass der verwendete Materialtyp und die Fertigungsparameter in der Kavität von großer Bedeutung für die Auslegung und Dimensionierung von Bauteilen aus TPE sind. Die zur Konstruktion eines Bauteils verwendeten mechanischen Kennwerte zeigten hier große Unterschiede in Abhängigkeit der Probenherstellbedingung, so dass auf eine Vergleichbarkeit von Probenherstellung und Anwendungssituation bei der Konstruktion von neuen Bauteilen geachtet werden muss.

4.3.3. Druckverformungsrest (DVR)

Elastomere zeichnen sich dadurch aus, nach einer geringfügigen Deformation wiederum in den Ausgangszustand zurückzukehren. Zur Überprüfung dieses elastischen Verhaltens wird die Bestimmung des Druckverformungsrests (DVR) als Testverfahren herangezogen. Er gibt qualitativ Aufschluss über die elastischen Eigenschaften von Elastomeren, die durch eine Langzeitbeanspruchung bei erhöhten Temperaturen auftreten. Bei der hier durchgeführten vergleichenden Messung wurden die Proben aus Tabelle 3-2 (Seite 47) diesem Test unterzogen (Abbildung 4-34). Dabei bedeutet ein DVR von 0 % keine Veränderung der Probe durch die Belastung, während ein DVR von 100 % eine vollständige Deformation anzeigt.

Die hier untersuchten Materialien zeigten eine nur geringe Veränderung des Kennwertes mit Variation der Bestrahlungsdosis. Nur das TPE auf Amid-Basis (TPE-A) konnte eine deutliche Senkung des DVR verzeichnen, was auf eine Vernetzung der Polymerketten durch die Bestrahlung deutete. Dies stand allerdings im Widerspruch zu den Erkenntnissen der Zugversuche (Kapitel 4.3.1, Seite 94ff). Die Erhöhung der Deformation von 10 auf 25 % bewirkte bei allen Materialien eine starke Anhebung der bleibenden Verformung.

Die Deformation von 10 % lag dabei überwiegend noch im elastischen Bereich. Durch die aufgeprägte Deformation von 25 % wurden plastische Verformungen erzeugt. Die Makromoleküle lagerten sich um und die inneren Spannungen relaxierten teilweise. Eine vollständige Rückverformung bei Entlastung war damit nicht mehr möglich. In allen Fällen war der erzielte Kennwert nahezu unabhängig vom Gehalt des Vernetzungshilfsmittels.

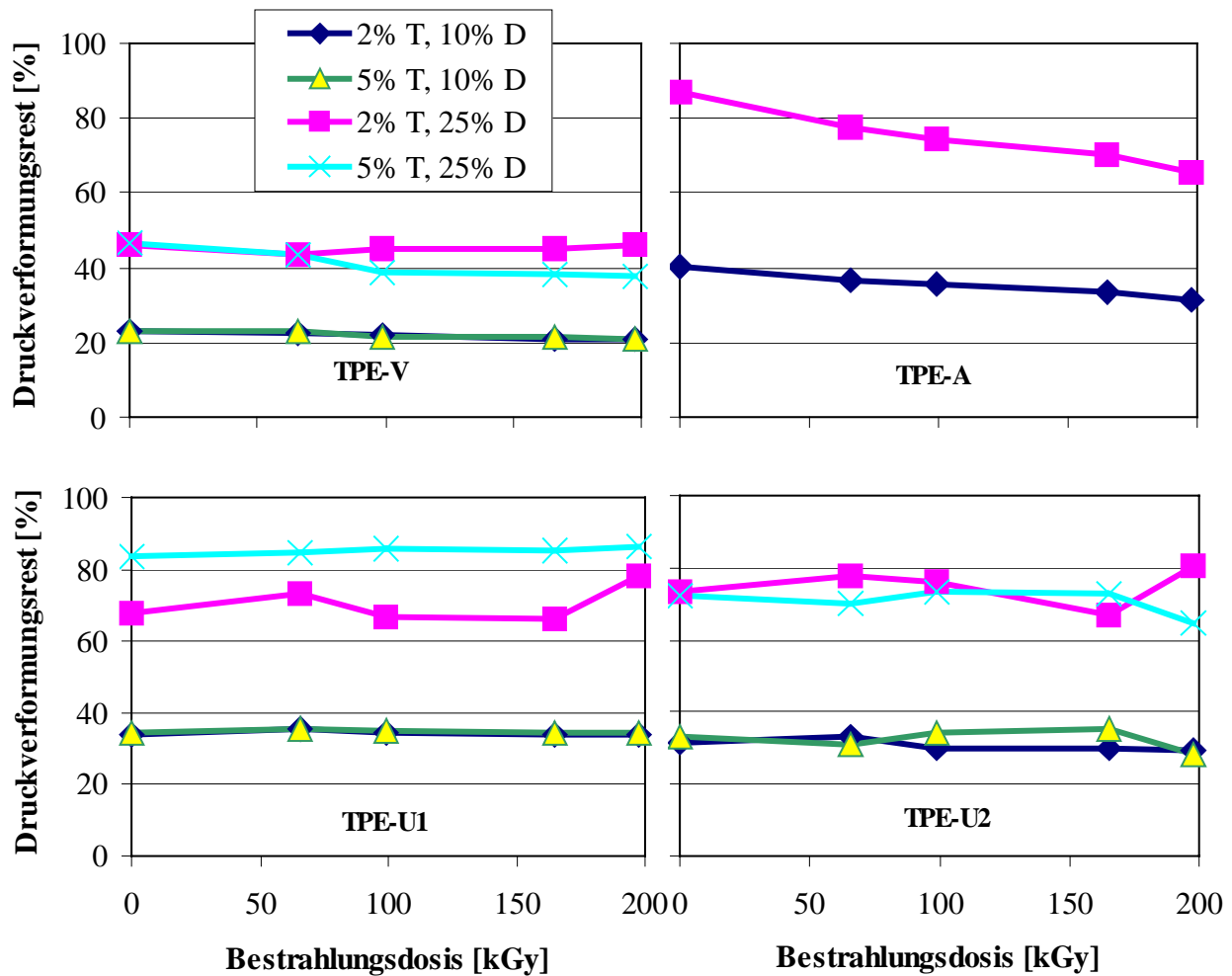


Abbildung 4-34: Druckverformungsrest nach 24 h bei 100 °C
(T: TAIC-Anteil [%], D: Deformation [%])

4.4. Bestimmung des Vernetzungsgrades

Die Versuche zum Spannungs-Dehnungsverhalten und zum Druckverformungsrest zeigten ein unterschiedliches Verhalten der Materialien in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis. Es entstand das Problem der Bestimmung des Vernetzungsgrades zur Bewertung der beobachteten Effekte. Die übliche Methode ist die Bestimmung des Gelanteils nach DIN EN 579 durch Lösemittelextraktion. Der Aufwand für Durchführung und insbesondere Entsorgung des Chemikalien ist sehr hoch, so dass nach alternativen Methoden gesucht wurde.

In einfachen Lösungsversuchen wurde zunächst die Vernetzung qualitativ nachgewiesen. Dazu wurden die Proben in einem geeigneten Lösungsmittel jeweils 6 Stunden gekocht. Für die TPE-U Typen wurde Trichlorhydofuran (THF) verwendet, während das TPE-V in Xylol

gelöst wurde. Die Auswirkungen dieser Behandlung konnten ausschließlich subjektiv bewertet werden.

Die hier durchgeführten Beobachtungen an den TPE-U korrespondierten teilweise mit den Erkenntnissen aus den Zugversuchen. Im direkten Vergleich war ein qualitativer Zusammenhang von Quellgrad und Bestrahlungsdosis zu erkennen. Die unbehandelten Proben lösten sich vollständig auf, während die bestrahlten Proben mit steigender Dosis eine geringere Quellung aufwiesen. Bei geringen Dosen bildete sich durch die Bestrahlung ein weitmaschiges Netzwerk, in dem große Mengen des Lösungsmittels eingelagert werden konnten und so zu einer starken Volumenvergrößerung führten. Bei einer hohen Dosis wurde das Netzwerk enger und nur kleine Mengen des Lösungsmittels konnten eingelagert werden. Folglich führte dies nur zu einer geringen Volumenzunahme. Im Fall der TPE-V zeigte sich keinerlei Quellung durch das Lösungsmittel, obwohl es für die Lösung von PP, welches beim TPE-V die Matrix bildet, geeignet war.

Als Besonderheit der vernetzten Polymere wird stets deren Wärmeformbeständigkeit angeführt. Somit bestand eine sehr pragmatische Möglichkeit zur Überprüfung der Auswirkungen der Bestrahlung auf die Materialeigenschaften in der Lagerung von kleinen Probekörpern bei stark erhöhten Temperaturen. Hatte sich durch die Bestrahlung ein Netzwerk ausgebildet, so waren die Proben nicht schmelzbar und behielten ihre Form. Als Prüftemperaturen wurden hier 180 und 200 °C gewählt. Diese Temperaturen liegen bereits im Verarbeitungsfenster für die Spritzgießanwendung, so dass die Proben im unbestrahlten Zustand in den schmelze-flüssigen Zustand gelangten und zerflossen.

Abbildung 4-35 zeigt stellvertretend für die untersuchten Materialien, dass sich durch die Bestrahlung ein Netzwerk zur Stabilisierung der Probekörperform ausgebildet hatte. Während die unbestrahlte Probe zerfloss, konnten die bestrahlten Ronden mit zunehmender Dosis ihre Form stabilisieren.

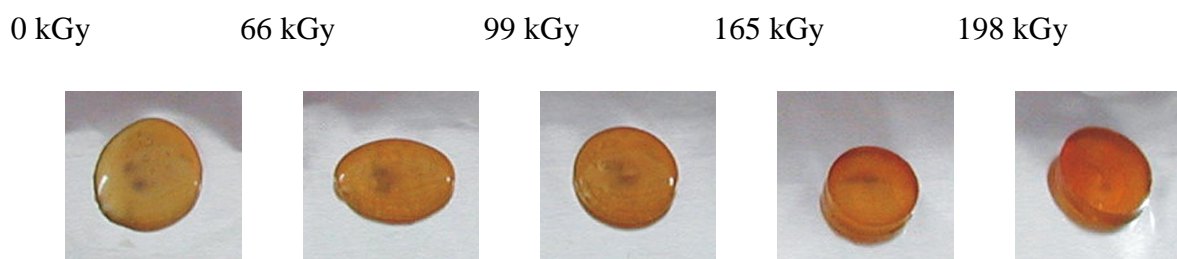


Abbildung 4-35: Warmlagerung von TPE-U2 mit 5 % TAIC nach 1 h bei 200°C

Die obigen Beobachtungen konnten nur für die TPE auf Urethan-Basis und TPE-A gemacht werden. Dagegen zeigt das TPE-V keinerlei Verformungen. Ein Einfluss der

Vernetzungshilfe TAIC war nicht zu erkennen. Die Beobachtung widersprachen teilweise den Erkenntnissen aus den Zugversuchen. Somit war dieser Weg zur schnellen qualitativen Beurteilung der Vernetzung durch eine Bestrahlung nur für wenige Materialien (z.B. TPE-Typen auf Urethan- oder Amidbasis) geeignet.

Als eine Möglichkeit zur schnellen Beurteilung der Bestrahlungseffekte könnte die Messung der Härte nach DIN 53505 herangezogen werden. Hier zeigte sich jedoch keinerlei Auswirkung auf den Shore A oder Shore D-Wert (Anhang E). Dies stand damit im Gegensatz zu den Untersuchungen von Setiawan /set95/, bei denen eine leichte Steigerung der Härte mit zunehmender Bestrahlungsdosis beobachtet wurde. Dieser verwendete allerdings ein TPE von geringer Härte (70 Shore A). Diese Materialien verfügen über wesentlich größere amorphe Bereiche in denen eine strahleninduzierte Vernetzung und damit auch eine spürbare Erhöhung der Härte stattfinden kann.

Zur Quantifizierung der Vernetzung wurden weitere Methoden auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Neben der im Folgenden beschriebenen Dynamisch-Mechanischen Thermoanalyse wurde auch eine kalorimetrische Methode (DSC) und die Infrarotspektroskopie (ATR-IR) zur Bestimmung der Vernetzungsgrades herangezogen. Die letzten beiden Methoden konnten jedoch keine reproduzierbaren Ergebnisse liefern oder es war kein Zusammenhang von Messergebnis und Bestrahlungsdosis erkennbar (Anhang F, Anhang G).

Dynamisch–mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Bisher wurden die Auswirkung der Bestrahlung auf die Eigenschaften des Werkstoffs bei Raumtemperatur beschrieben. Eine Möglichkeit zur Charakterisierung der Eigenschaften bei tiefen Temperaturen, wie sie für Elastomere und TPE von großer praktischer Bedeutung sind, bietet die DMTA. Abbildung 4-36 zeigt den Verlustfaktor $\tan \delta$ von TPE-U2 (Die Unstetigkeitsstelle bei +30 °C beruht auf Umschaltvorgänge im Messgerät).

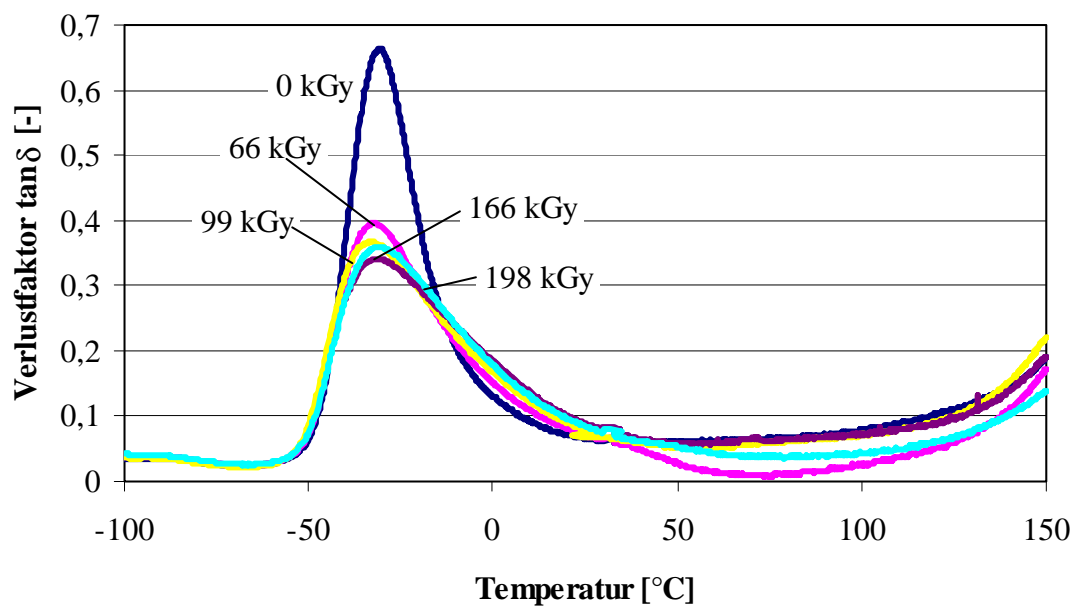


Abbildung 4-36: Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA) an TPE-U2
(inkl. 5 % TAIC)

Es war eine deutliche Veränderung des Maximums am Glasübergangspunkt T_G (hier -32 °C) zu erkennen. Die Abnahme des Verlustfaktors ließ sich durch eine Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Polymerketten erklären. Der stete Abfall deutete somit auf eine mit der Bestrahlungsdosis wachsende Anzahl von Vernetzungsstellen im amorphen Bereich des TPE hin, was mit den Beobachtungen aus den Zugversuchen korrelierte. Ab einer Temperatur von $+70\text{ °C}$ begannen die kristallinen Bereiche aufzuweichen und das Material zerfloss. Im Gegensatz dazu zeigte das TPE-A am Phasenübergang (bei -51 °C) keinerlei Verschiebung, was den Beobachtungen aus den Zugversuchen widerspricht. Somit war auch diese Methode nur bedingt geeignet um einen Nachweis zur Elektronenstrahlvernetzung zu liefern.

5. Zusammenfassung

Hart/Weich-Kombinationen aus technischen Thermoplasten und thermoplastischen Elastomeren (TPE) verfügen über ein großes Anwendungsspektrum, insbesondere wenn eine Fertigung von komplexen Formteilgeometrien mit hohen Anforderungen an die Werkstoffe zu verknüpfen sind. Der große Vorteil der TPE im Vergleich zu vulkanisierbaren Kautschuken ist die Möglichkeit der rationellen Verarbeitung im Spritzgießprozess.

Kunststoffe sind aus thermodynamischen Gründen in der Regel nicht mischbar und bilden nur selten belastbare Verbunde. Ziel dieser Untersuchung war es, die Möglichkeit der Behandlung mit Elektronenstrahlen (β -Strahlen) zur Verbesserung der Verbundfestigkeit von Hart/Weich-Verbunden zu analysieren. Dabei sollte die Bestrahlung eine Vernetzung der Verbundpartner insbesondere im Bereich der Grenzschicht eines Verbundes initiieren. Der Vergleich der Bindungsenergien zeigt, dass kovalente Bindungen (z.B.: C-C-Bindungsenergie: 350 kJ/mol) eine wesentliche höhere Belastbarkeit ermöglichen als Moleküle, die über Nebenvalenzkräfte (8 bis 20 kJ/mol) verbunden sind. Bei guter Haftfestigkeit des Verbundes werden aufwendige Hinterschneidungen, die einen Formschluss zwischen den Komponenten gewährleisten sollen, überflüssig. Dadurch verringert sich der Aufwand für die Werkzeuge, und einige Verbunde werden auf diese Weise erst realisierbar. Neben den Verbundversuchen wurde zusätzlich die Veränderung des Werkstoffverhaltens der TPE durch die β -Bestrahlung untersucht.

Zur Bestimmung der signifikanten Einflussgrößen für einen Hart/Weich-Verbund wurde ein 2-Komponenten-Zugstab als Modellgeometrie verwendet. Die Eigenschaftsänderungen der TPE durch diese Behandlung wurde mittels spritzgegossener Platten bzw. daraus ausgestanzter Probekörper bestimmt. Nach dem Spritzen wurden die Prüfkörper durch ein Dienstleistungsunternehmen mit Elektronenstrahlen in unterschiedlichen Dosen behandelt. Für die Verbundversuche wurden ein ABS und PA66 bzw. TPE auf Urethan-, Styrol-, Ester- und Amidbasis, sowie ein PP/EPDM-Blend verwendet. Zur Unterstützung der Vernetzungsreaktionen wurde den Kunststoffen das Vernetzungshilfsmittel TAIC in Form eines Masterbatches beigemischt.

5.1. Veränderung der Verbundhaftung

Die bisher durchgeführten Untersuchungen zu den Verbundfestigkeiten von Hart/Weich-Kombinationen wurden hier um die Erkenntnisse durch eine Manipulation mit energiereichen Strahlen erweitert. Diese Behandlung steht in direktem Wettbewerb zu der etablierten chemischen Modifikation der Polymere durch funktionelle Gruppen. Besonders die Versuchsreihen mit PA66 in Kombination mit einem urethanbasierten TPE zeigten den

insgesamt positiven Einfluss der Strahlung auf die Verbundfestigkeit. Dabei hatten unterschiedliche Randbedingungen Einfluss auf die resultierende Verbundfestigkeit (Tabelle 5-1). Insgesamt muss jedoch festgehalten werden, dass nichthaftenden Verbunde auch durch eine Strahlenbehandlung weiterhin nicht aneinander haften. Eine geringe Grundhaftung ist stets erforderlich.

Tabelle 5-1: Zusammenfassung der Einflussgrößen auf die Verbundhaftung (jeweils in Abhängigkeit der Materialkombination)

Einflussgröße	tendenzielle Auswirkung
Prozeßtemperatur	grosser Einfluss
Nachbehandlung	Schwächung
Vernetzungshilfsmittel	Schwächung
Bestrahlung	Einfluss vorhanden

Um thermodynamische Unverträglichkeiten als Einflussgröße bei der Verbundbildung zu vermeiden, wurden zunächst 2K-Zugstäbe aus gleichen Materialkomponenten gefertigt. Diese Hart/Hart-Verbunde zeigten sehr gute Verbundeigenschaften. Hier war es von Vorteil, wenn es sich dabei um unpolare Thermoplaste handelte (Polyolefine). Diese erreichten Zugfestigkeiten nahezu im Bereich der reinen Materialien. Polare Thermoplaste (ABS, PA66) konnten zwar hohe Werte im 2K-Verbund erzielen, wiesen jedoch deutliche Differenzen zur Zugfestigkeit der 1K-Schulterprobe auf (Reduktion um 83% beim PA66, Abfall der Bruchdehnung von 14 % auf 0,7 % beim ABS).

Es zeigte sich, dass Kombinationen mit sprödbbruchähnlichem Verhalten, welches sich durch einen linearen Kurvenverlauf und einer glatten Bruchfläche äußerte, durchaus hohe Verbundfestigkeiten erzielen konnten. Ein nichtlinearer Spannungs-Dehnungsverlauf resultierte aus dem Einfluss der Materialeigenschaften des TPE. Bei der Verbundbildung diffundieren Moleküle in den gegenüberliegenden Kunststoff und verhakten sich. Beim Zugversuch rissen diese Moleküle aus. Dabei verblieb ein Teil auf der gegenüberliegenden Seite oder führte zu Deformationen im molekularen Bereich, die sich durch weißliche Verfärbungen auf der Oberflächen bemerkbar machten. In diesem Fall war die maximale Verbundfestigkeit erreicht. Es konnte gezeigt werden, dass im Bereich der Grenzschicht (z.B.: ABS/TPE-U2 mit 5 % TAIC) eine strahleninduzierte chemische Reaktion stattgefunden hatte, die zu einer Verbundfestigkeitssteigerung geführt hatte.

Bei einer Kombination von PA66 mit verschiedenen TPE-Urethan-Typen konnte eine deutliche Steigerung der Verbundfestigkeit durch die Bestrahlung und Variation der Massetemperatur nachgewiesen werden. Dabei zeigte sich trotz der starken Ähnlichkeit der TPE-U ein gegenläufiger Effekt bei der Verbundfestigkeit. Für die Kombination PA66/TPE-U2 konnte bei einer Anhebung der Massetemperatur um 40 °C und gleichzeitiger Bestrahlung mit einer Dosis von 198 kGy die Verbundfestigkeit insgesamt um 170 % gesteigert werden², während die Kombination PA66/TPE-U1 die höchsten Steigerungsrate (228 %) bei einer Verringerung der Massetemperatur von 240 auf 210 °C im Zusammenhang mit einer Bestrahlungsdosis von 198 kGy aufwies. Da die Oberflächenenergien aller beteiligten Materialien nahezu identisch waren, versagte hier, im Gegensatz zu anderen Untersuchungen, dieses Kriterium zur Begründung dieses Verhaltens.

Der Vergleich der Hart/Hart-Verbunde mit den Hart/Weich-Verbunden zeigte bei letzteren ein wesentlich geringeres Verbundfestigkeitsniveau. Die im Netzwerk eines teilweise kristallisierten TPE eingebundenen Polymerketten sind nur eingeschränkt beweglich und somit diffusionsunfähig. Hier sind nur noch die am Ende einer Polymerkette verbleibenden flexiblen Segmente oder sehr langen Bereiche im mittleren Segment des Makromoleküls in der Lage in die gegenüberliegende Phase zu wandern. Diese Ketten sind in der Regel sehr kurz um eine breite Interdiffusionsschicht auszubilden um somit starke Verschlaufungen für eine hohe Verbundhaftung zu erzielen. Dies belegten auch die Versuche mit den unpolaren olefinischen Materialien (PP/TPE-V), deren TPE-Matrix-Material PP die volle PP-Molekülkettenlänge zur Diffusion zur Verfügung hatte. Die PP/TPE-V-Kombination erreichte im unbestrahlten Zustand bereits eine Verbundfestigkeit von 5,1 MPa, während die Kombinationen von PA66 mit TPE-U nur Werte um 2 MPa erreichten. Dies konnte auf die mangelnde Bewegungsfähigkeit der Kettensegmente der TPE und auf die polaren Eigenschaften der beteiligten Kunststoffe zurückgeführt werden, die eine gegenseitige Durchdringung auf molekularer Ebene verhinderten.

Zur Voraussage der Verbundeigenschaften in Abhängigkeit der Prozesstemperaturen wurden Temperaturfelder im Bereich der Grenzschicht simuliert. Hier konnte eine gute Vorhersage erreicht werden. Problematisch war jedoch die Beschaffung genauer Stoffwerte für die Simulation. Abweichungen in der Größenordnungen der Genauigkeit der Messmethoden

² Die Messungen der Hart/Weich-Verbundfestigkeit zeigten im Allgemeinen nur geringe Werte (maximal 6 MPa). Eine kleine absolute Änderung der Verbundfestigkeit hatte somit einen sehr großen relativen Sprung zur Folge. Damit ergaben sich oftmals große Steigerungsraten der Haftung durch die Behandlung mit β -Strahlen.

fürten zu deutlichen Abweichungen bei der Temperaturberechnung und somit letztlich zur Voraussagegenauigkeit.

Das Vernetzungshilfsmittel TAIC wird besonders für die Bestrahlung von PA66-Formteilen zur Reduktion der erforderlichen Bestrahlungsdosis verwendet. Bei Zugabe in Materialien, die im 2K-Verfahren verarbeitet werden, zeigte sich, dass dieser Stoff zu einer Schwächung des Verbundes führte. Eine mögliche Erklärung bot der geringe Schmelzpunkt des TAIC in Zusammenhang mit den hohen Verarbeitungstemperaturen des PA66. Das TAIC migrierte beim Spritzgießen an die Formteiloberfläche und bildete im Bereich der Grenzfläche einen Film, der einen innigen Kontakt mit dem anschließend aufgespritzten TPE verhinderte.

Ausblick Hart/Weich-Verbunde

Der Einfluss der Prozessparameter hat bereits vor der Behandlung mit β -Strahlen einen bedeutenden Einfluss auf die Verbundfestigkeit. Für eine Quantifizierung und Korrelation mit diesen Parametern ist eine Bestimmung der Interdiffusionsschichtdicke, die sich bei der Verbundbildung einstellt, von grosser Bedeutung. Hier besteht besonders aus Sicht der Präparationstechnik ein grosser Innovationsbedarf, da aus diesen Korrelationen wesentliche Erkenntnisse zur Verbundbildung zu erwarten sind.

Die Simulation des Spritzgießprozesses ist aus Sicht des Kunststoffverarbeiters eine schnelle und effiziente Methode zur Auslegung und Dimensionierung von Bauteilen. An dieser Stelle fehlt ein spezifisches Kriterium zur Auswahl von Materialien bei Hart/Weich-Verbunden. In dieser Auswertung konnte die Oberflächenenergie als materialspezifisches Kriterium, im Gegensatz zu bisher veröffentlichten Untersuchungen, nicht angewandt werden. Weitere Untersuchungen hinsichtlich dieses Parameters könnten hier zu besseren Ergebnissen führen.

5.2. Auswirkungen einer Bestrahlung von TPE

Die in der Literatur beschriebenen Auswirkungen der Bestrahlung auf die TPE konnten hier nur eingeschränkt nachvollzogen werden. Die dort deutlich nachgewiesenen Vernetzungen und Änderungen der mechanischen Kennwerte traten bei den hier verwendeten Materialien nur in geringem Umfang auf. Eine qualitative Bewertung der Versuchsergebnisse zu den TPE Untersuchungen ist in Tabelle 5-2 wiedergegeben.

Die Spannungs-Dehnungsanalyse zeigte für alle TPE ein bestrahlungsunabhängiges Verhalten bei Dehnungen unter 100 %. Für größere Dehnungen wurden deutliche Unterschiede zwischen den Materialien bezüglich des Bestrahlungseinflusses festgestellt. Dabei traten auch innerhalb einer Materialklasse deutliche Unterschiede auf. Während beim TPE-U1 mit einem Kettenabbau zu rechnen war, wurden bei einer Zugabe von 5 % TAIC beim TPE-U2 Vernetzungsstellen gebildet. Beim TPE-A konnte bei geringen Bestrahlungsdosen auch eine Vernetzung beobachtet werden, die jedoch bei höheren Dosen wieder rückgängig gemacht wurde. Das TPE-V zeigte ausschließlich Symptome eines Kettenabbaus.

Tabelle 5-2: Qualitative Bewertung des Einfluss auf Bruchspannung und –dehnung der TPE
(o: kein Einfluss)

	TPE-U1	TPE-U2	TPE-A	TPE-V
Fließrichtung	0	0	hoch	hoch
Vernetzungshilfsmittel	0	Verschlechterung	Verschlechterung	o
Bestrahlungsdosis	0	gering	Verschlechterung	Verschlechterung

Unterhalb einer Dehnung von rund 100 % waren die TPE relativ unempfindlich gegenüber einer Bestrahlung. Das bedeutet für die Struktursimulation von Bauteilen mit TPE-Elementen, dass bei zu erwartenden kleinen Dehnungen bei der Bestimmung der Werkstoffparameter für die Materialgesetze (z.B. nach Mooney-Rivlin oder Ogden) der Bestrahlungseffekt nicht zu berücksichtigen ist. Die deutliche Abhängigkeit der Messwerte von der Probenentnahmeposition bzw. Orientierung zeigte, dass es bei der Konstruktion dieser TPE-Elemente für die Auslegung sehr wichtig ist, wie Fließrichtung und Belastungsrichtung angeordnet sind. Hier ist auch das resultierende Strömungsprofil in der Kavität beim Füllvorgang von großer Bedeutung. Zusätzlich sind bei der Dimensionierung der Bauteile die zu erwartenden Belastungsgeschwindigkeiten zu berücksichtigen, da eine hohe Geschwindigkeit zu einem Versagen bei geringeren Spannungen führt.

Die Ansätze zur Bestimmung des Vernetzungsgrades durch Verwendung von Lösungsmitteln, durch analytische Methoden (Kalorimetrie, Infrarotspektroskopie, DMTA) konnten hier nicht überzeugen. Hier sind Weiterentwicklungen oder andere Methoden erforderlich um eine sichere Bestimmung zu gewährleisten.

6. Literatur

- abd95 Abdel-Aziz, M.M.; Shaltout, N.; Miligy, A.A. el Influence of polyfunctional monomers and fillers on radiation vulcanization of ethylene-propylene diene rubber J. Elastomers Plast. 3, 1995
- abd96 Abdou-Sabet, S.; Puydak, R.C.; Rader, C.P. Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomers Rubber Chem. Technol. 3, 1996
- aif90 N.N. Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften von Polymerlegierungen durch strahlungsinduzierte Modifizierung der Grenzflächenstruktur AiF-Forschungsvorhaben 7356, 1990
- bra91 Braun, U. Duroplastische Formmassen - Lösungen für umweltrelevante Fragen bei der Anwendung Plastverarbeiter, 10, 1991
- and00 André, V. Polymerschmelzen an Grenzflächen-Charakterisierungsmöglichkeiten und offene Fragen; in Mehrkomponentenspritzgießtechnik 2000, Ehrenstein W., Drummer, D., Kuhmann, K.; Springer VDI, 2000
- ati92 N.N. Anwendungstechnische Information ATI 890 Thermoplastische Elastomere Bayer AG, 1992
- bey91 Beyer, B.; Steckenbiegler, B. Strahlenvernetztes thermoplastisches Polyurethan GAK 11, 1991
- bgs01 N.N. Strahlenvernetzung von Kunststoffen Informationsschrift der BGS Beta-Gamma-Service GmbH, Wiehl, 2001
- bis83 Bischof, C.; Bauer, A.; Leonhardt, H.-W. Haftfestigkeitsuntersuchungen an Metall-Polymer-Verbunden I Theoretische und experimentelle Grundlagen – Stand und Grenzen der Prüfmethode Plaste und Kautschuk 1, 1983
- bmbf01 N.N. Vorausberechnung der präzisen Werkzeugkontur beim Spritzgießen Abschlussbericht, BMBF-Projekt 03N5018, 2000
- bol86 Bolder, G.; Meier, M. Schnelle Ermittlung des Vernetzungsgrades von vernetztem Polyethylen mittels DSC-Analyse Kautschuk Gummi Kunststoffe 8, 1986
- bot93 Bottenbruch, L. Technische Thermoplaste Hanser Verlag 1993
- bri96 Brinkmann, S. Verbesserte Vorhersage der Verbundfestigkeit von 2-Komponenten-Spritzgießbauteilen Dissertation, RWTH Aachen, 1996

- cam98 N.N. CAMPUS 4.1
www.campusplastics.com, CWFG mbH, Frankfurt a.M., 1998
- cha94 Chaki, T.K.; Roy, S.; Despande, R.S.; Majali, A.B.; Tikku, V.K.; Bhowmick, A.K. Electron-beam-initiated grafting of triallylcyanurate onto polyethylene: Structure and properties
J. Appl. Polym. Sci. 2, 1994
- con99 N.N. Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH
Produktion-/Verbrauchs- und Verwertungsdaten für Kunststoffe 1999
Endbericht 1999 EB5_9925, 1999
- cor96 Coran A.Y.; Patel, R.P. Thermoplastic Elastomers Based on Dynamically Vulcanized Elastomer-Thermoplastic Blends
in: Thermoplastic Elastomers, Holden G., et al. Hanser/Gardner Verlag, 1996
- cre00 Creemers, H. M. J. C. Innovative New Applications for Thermoplastic Elastomers on Ester Base
TPE 2000 – Conference Proceedings, RAPRA Technology Ltd.; European Plastics News (Hrsg.), Paper 2, 2000
- der98 Derks, M. TPE-Hart-Weich-Verbindungen
Kunststoffe 7, 1998
- des94 N.N. Desmopan, Die Brücke zwischen Gummi und Technischen Thermoplasten
Informationsschrift der Bayer AG, 1994
- dom97 Domininghaus, H. Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften
5. Auflage, VDI-Verlag, 1997
- duc00 Duckworth, S. J. New Horizons in Thermoplastic Elastomers (TPE)
TPE 2000 – Conference Proceedings, RAPRA Technology Ltd.; European Plastics News (Hrsg.), Paper 5, 2000
- eck87 Eckardt, H. Herstellung von hochwertigen Formteilen aus Recycling-Werkstoffen mit Hilfe des Mehrkomponentenspritzgießverfahrens.
Plaste und Kautschuk 4, 1987
- ehr97 Ehrenstein, G.; Kuhmann K. Verbundfestigkeit beim Mehrkomponentenspritzen von flächigen Hart-Weich- und Hart- Hart-Verbindungen ; in Mehrkomponentenspritzgießen, Ehrenstein G.W. , Kuhmann K.; Springer VDI Verlag, 1997
- ehr99 Ehrenstein, G.W. Polymer-Werkstoffe: Struktur-Eigenschaften-Anwendungen
Hanser Verlag, 1999
- eic00 Eickhoff, N. Ständig neue Anwendungen
Plastverarbeiter 10, 2000

- ela98 N.N. Werkstoff in Spitzenform: Elastollan
Informationsschrift der Elastogran GmbH, 1998
- fra91 Franz, P. Silanvernetzbares Polyethylen – vom Rohstoff direkt zum
Kabel oder Rohr
Kautschuk Gummi Kunststoffe 6, 1991
- fro98 N.N. Der europäische Markt für thermoplastische Elastomere
(TPE), GAK 8, 1998
- gen81 de Gennes, P.G. C.R. Acad. Sc. Paris, SerII, 292, 1505 (1981)
- gis91 Gisbergen, J. van;
Overbergh, N. Radiation Effects on Polymer Blends
in : Radiation Processing of Polymers; Singh A.,
Silverman J.
Hanser Verlag, 1991
- goe99 Görich, G. Spritzgießen von TPE in Hart-Weich Anwendungen
Fachtagung „Thermoplastische Elastomere“ Würzburg,
1999
- hag91 Hagen, R. Verbundspritzgießen von technischen Thermoplasten.
Kunststoffberater 9, 1991
- hau90 Hausmann, K.;
Schleinitz, H.M.;
Feinberg, S.C.;
Katsaros, J.D. Entwicklung von thermoplastischen Elastomeren am
Beispiel von Polyamidlegierungen
Kautschuk Gummi Kunststoffe 9, 1990
- heg90 Heger, A. Technologie der Strahlenchemie von Polymeren
Hanser Verlag, 1990
- hei93 Heimhard, K. Harte Thermoplaste mit weichen TPU kombinieren.
Plastverarbeiter 4, 1993
- her00 Herbst, R.;
Johannaber, F. Die dreifache Kombination
Kunststoffe 10, 2000
- hil62 Hildebrand, J.H. Regular Solutions
Prentice-Hall, 1962
- hof87 Hofmann, W. Thermoplastische Elastomere- Stoffklassen und Versuch
einer Klassifikation
Kunststoffe 8, 1987
- hol00 Holden, G. Understanding Thermoplastic Elastomers
Hanser Gardner Verlag, 2000
- hue94 N.N. Produktinformation, Das K&K Verfahren
Informationsschrift der Firma Hüls AG, Marl, 1994
- huh00 Huhn, G. Kunststoff-Gummi-Verbundteile – Rationelle
Herstellungsverfahren
GAK 10, 2000
- hun01 Hunold, D.; Hoster, B.;
Schumacher, B. Schlau kombiniert – wirtschaftlich gefertigt
Kunststoffe 3, 2001

- iis01 N.N. News Release
International Institute of Synthetic Rubber Producers, Inc.
Infobrief vom 12. April 2001
- ikv94 N.N. IKV: Tagungsband 17. Kunststofftechnisches Kolloquium.
IKV, 1994
- ikv96a N.N. IKV: Tagungsband 18. Kunststofftechnisches Kolloquium.
IKV, 1996
- ikv96b N.N. CADMOULD/MEX Benutzerhandbuch
IKV, Aachen, 1996
- ipf99 N.N. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen
Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/46105
Weltorganisation für geistiges Eigentum, 1999
- irs01 N.N. IRSG sees Positive Growth in Elastomer Consumption in
2001
Kautschuk Gummi Kunststoffe 4, 2001
- jab94 Jabbari, E.;
Peppas, N.A. Polymer-Polymer Interdiffusion and Adhesion
Macromol. Chem. Phys., C34, 2, 1994
- jae98 Jaeger, A. Der einfache Einstieg in das
Mehrkomponentenspritzgießen
Österr. Kunststoff-Zeitschrift 5/6, 1998
- jae99 Jaeger, A. Neues vom Mehrkomponentenspritzgießen
Kunststoffe 9, 1999
- jar93 Jaroschek, C. Spritzgießen von Formteilen aus mehreren Komponenten.
Dissertation , RWTH Aachen, 1993
- jar94a Jaroschek, C.;
Pfleger, W. Harte und weiche Kunststoffe beim Spritzgießen
kombinieren. Kunststoffe 6, 1994
- jar94b Jaroschek, C. Herstellkosten senken durch Mehrkomponenten-
Spritzgießtechnik.
Kautschuk Gummi Kunststoffe 9, 1994
- jar95 Jaroschek, C. Der eiskalte Dreh. Bewegliche Teile aus einer
Komponente auf einer Standard-Maschine spritzgießen.
Kunststoffe 9, 1995
- jen88 Jensen, R. Turn-Key Anlagen zur Produktion von
Automobilrückleuchten
Plastverarbeiter 9, 1988
- kan01 Kannengießer, U;
Stober, S. Lötbeständiges PBT
Kunststoffe 8, 2001
- ket93 Kettenbaum, F.;
Simon, N. Anwendung von strahlenvernetzten thermoplastischen
Elastomeren (TPE). Plastverarbeiter 11, 1993
- ket94 Kettenbaum, F. Strahlenvernetzung von Thermoplasten, Innovative
Technik – Ein Beispiel für Lean Production
Darmstädter Kunststofftage 1994

- kin87 Kinloch, A.J. Adhesion and Adhesives: science and technology
Chapman and Hall, 1987
- kir82 Kircher, K. Chemische Reaktionen bei der Kunststoffverarbeitung
Hanser Verlag, 1982
- kle95 Klein, L.; Lau, H. Reinigung und Vorbehandlung von Metalloberflächen und Gummi
GAK 5, 1995
- klu99 Kluge, O. Produktvorstellung von Thermolast K
Gummiwerk Kraiburg GmbH & Co KG, 1999
- kna92 Knappe W.; Lampl A.; Heuel O. Kunststoff-Verarbeitung und Werkzeugbau, Ein Überblick
Hanser Verlag, 1992
- koc86 Koch, R. Neue Entwicklungen bei thermoplastischen Elastomeren
Kautschuk Gummi Kunststoffe 9, 1986
- kön93 König, T.; Kaske, G. Kunststoff und Kautschuk einstufig spritzgießen.
Plastverarbeiter 6, 1993
- kös00 Köster, L.; Vroomen, G. Coextrusion of EPDM and TPV Hybrid Profiles
TPE 2000 – Conference Proceedings, RAPRA
Technology Ltd.; European Plastics News (Hrsg.),
Paper 13, 2000
- kra93 Kraft, H. Erweiterte Anwendungsbereiche für das
Mehrkomponenten-Spritzgießen. Kunststoffe 6, 1993
- kra96 N.N. Vorbericht Fakuma 96
Plastverarbeiter 8, 1996
- kre96 Kresge, E.N. Polyolefin-Based Thermoplastic Elastomers
in: Thermoplastic Elastomers, Holden G., et al.
Hanser Gardner Verlag, 1996
- kuh99 Kuhmann, K. Prozeß- und Materialeinflüsse bei
Mehrkomponentenspritzgießen
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1999
- kun00 Kunze, H.-J. Zwischen Elastomer und Thermoplaste
Plastverarbeiter 3, 2000
- lan00 Langenfeld, R. Werkzeugtechnik beim Mehrkomponenten-Spritzgießen
in Mehrkomponentenspritzgießtechnik 2000, Ehrenstein
G.W., Drummer, D.; Kuhmann K.;
Springer VDI Verlag, 2000
- lau97 Lauhus, W.P.; Haberstroh, E.; Ehrig, F. Technische Elastomere
Kunststoffe 6, 1997
- lee01 Lee, D.W. Permanent vernetzt
Kunststoffe 6, 2001
- lee91 Lee, D.W. Ionisierende Strahlen in der Kunststoffverarbeitung
Kunststoffe 7, 1991
- lee93 Lee, D.W. Formteile durch Vernetzen mit ionisierenden Strahlen
veredeln. Kunststoffe 2, 1993

- lee97 Lee, D.W. Mehr Power
Plastverarbeiter 12, 1997
- let69 Letz, J. Diffuse Interphase Layer in Microheterogeneous Polymer
Mixtures.; J. of Polym. Sci. A-2 , 7 , 1969
- mac90 Machate, C.; Lohmar, J.; Dröschner, M. Polymer-polymer interdiffusion at the phase boundary of
poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) and poly(styrene-
co-butadiene)
Makromol. Chem. (191), 1990
- meh95 Mehnert, R. Electron beams in research and technology
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res B (105), 1995
- meh96 Mehnert, R. Review of industrial applications of electron beam
accelerators
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B
113, 1996
- men90 Menges, G. Werkstoffkunde der Kunststoffe
Hanser Verlag, 1990
- mic00 Michaeli, W.; Haberstroh, E. Innovation durch neue Verfahren
Kunststoffe 1, 2000
- mic92 Michaeli, W.; Herren, S.; Düren, R. Eigenschaften durch Elektronenstrahlvernetzung
verbessern
Plastverarbeiter 7, 1992
- mol99 Molter, W.; Reil, F. Hart/Weich-Verbindungen mit SEBS-Compounds – der
nächste Schritt
Fachtagung „Thermoplastische Elastomere“ Würzburg ,
1999
- mon01 Moneke, M. Die Kristallisation von verstärkten Thermoplasten
während der schnellen Abkühlung und unter Druck
Dissertation an der TU-Darmstadt, 2001
- neu92 Neubert, T. Verfahren und Anlagen zur Herstellung komplexer
Funktionsteile. Plastverarbeiter 9, 1992
- nie97 Nießner N.; Knoll K.; Skupin, G.; Naegel, P.; Beumelburg, C. SBS-Copolymere für Folienextrusion
Kunststoffe 1, 1997
- nip95 N.N. Produktinformation „Triallylisocyanurate“
Nippon Kasei Chemical Co. LTD, 1995
- ose99a Osen, E. J. Thermoplastisch und Elastisch- TPE ein Alleskönner
Fachtagung „Thermoplastische Elastomere“ Würzburg,
1999
- ose99b Osen, E.; Schuhr, M. Thermoplastische Elastomere (TPE)
Kunststoffe 10, 1999
- owe69 Owens, D.K.; Wendt, R.C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers
J. Appl. Polymer Science 13, 1969

- pat00a N.N. Verbundkörper aus Polyacetal und Styrol-OLEfin-Elastomeren
Offenlegungsschrift DE 198 45 235 A1
Deutsches Patent- und Markenamt, 2000
- pat00b N.N. Verfahren zum Herstellen eines Kunststoffbauteils aus einem Teil einer harten und einem Teil einer weichen flexiblen Komponente
Patentschrift DE 195 40 333 C2
Deutsches Patent- und Markenamt, 2000
- pat74 Patel, G.N. Ilario, L.D.; Keller, A.; Martuscelli E. Makromolekulare Chemie (175), 1974
- pat99 N.N. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen
Internationales Patent WO 99/46105, 1999
- pla93 N.N. Strahlenvernetzung für Stück- und Schüttgüter.
Plastverarbeiter 5, 1993
- poc97 Pocius, A. Adhesion and Adhesives Technology
Hanser Verlag, 1997
- promon N.N. PROMON
Gierth & Wybitul, Herzogenrath
- pts98 N.N. Technische Information BETALINK-Master IC/W60LLDPE
PTS-Marketing und Vertriebs GmbH, Adelshofen, 1998
- pts99 N.N. Strahlenvernetzen von Formteilen und Profilen
Informationsschrift der PTS-Marketing und Vertriebs GmbH, Adelshofen, 1997
- rad90 Rader, C.P.; Stemper, J. Thermoplastic Elastomers- A Major Innovation in Rubber
Progress in Rubber and Plastic Technology, 1, 1990
- rad98 Rader, C.P.; Agrawal, P.D. Thermoplastic elastomers for automotive applications
Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications 7, 1998
- sae92 Saechtling, H. Kunststoff-Taschenbuch
Hanser Verlag, 1992
- sas89 Sasuga, T.; Kawanishi, S.; Seguchi, T.; Kohno, I. Proton irradiation effects on several organic polymers
Polymer 11, 1989
- sch91 Schwarz O.; Ebeling, F.W.; Lüpke G. Kunststoffverarbeitung
Vogel Buchverlag, 1991
- scha01 Schäfer, E. Überproportionales Wachstum bei TPE- strategische Marktstudie zeigt Potenziale auf
Kunststoffe 1, 2001
- sch100 Schiefer, H. Bilanz der Kunststoffwirtschaft
Kunststoffverarbeitung Deutschland, 2000

- schr01 Schrepp, W. persönliche Information, 2001
BASF AG
- sei99 Seiler, E. Neuentwicklungen und Trends bei Polypropylen für technische Anwendungen
Erlanger Kunststofftage 1999
- sel98 Seldén, R. Coinjection Molding: Compatibilization of Polyamide-Polypropylene Sandwich Structures
Journal of Injection Molding Technology 4, 1998
- set95 Setiawan, L.; Schönherr, D.; Müller, U. Strahleninduzierte Modifizierung von thermoplastischen Elastomeren
GAK 10, 1995
- ske96 Skoog, D.A.; Leary, J. J. Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen
Springer, 1996
- sta99 Stamm, A. Das Spritzgießen von TPE/TPU aus der Sicht des Heißkanalherstellers
Fachtagung „Thermoplastische Elastomere“ Würzburg, 1999
- ste00 Stern, M. Packaging Materials Issues in Irradiation Processing of foods
SPE Polyolefin XII. International Conference , 2000
www.ebeamservices.com,
- ste00 Steinbichler, G. Aktueller Stand der Mehrkomponententechnik – Verfahrensvarianten, Maschinentechnik, Anwendungen und Perspektiven;
in Mehrkomponentenspritzgießtechnik 2000, Ehrenstein G.W., Drummer, D.; Kuhmann K.; Springer VDI Verlag, 2000
- ste91 Stenglin, U. Strahlenvernetzen von technischen Polymeren und Formteilen
Plastverarbeiter 8, 1991
- ste95 Steinbichler, G. Multifunktionalität in einem Arbeitsschritt
Kunststoffe Synthetics 9, 1995
- ste97 Steinbichler, G. Verfahren und Werkzeugtechnik beim Mehrkomponentenspritzgießen – Ein Überblick
in : Mehrkomponentenspritzgießen, Ehrenstein G.W. , Kuhmann K.; Springer VDI, 1997
- sto89 Stokes, V.K.; Hobbs, S.Y. Strength and Bonding Mechanism in Vibration Welded Polycarbonate to Polyetherimide Joints.
SPE ANTEC 1989

-
- | | | |
|-------|--|--|
| tic00 | N.N. | Verbundkörper aus Polyacetal und Styrol-Olefin-Elastomeren
Offenlegungsschrift DE 19845235 A1, 2000
Deutsches Patent- und Markenamt |
| tpe00 | N.N. | TPE 2000- Conference Proceedings
Rapra Technology Ltd., 2000 |
| tra99 | N.N. | Produktinformation Vernetzungshilfsmittel
Tramaco GmbH, Pinneberg |
| ven00 | Vennemann, N.;
Leifheit, S.; Schulz, P. | TPE-Prüfung für den Automobilbau
Kunststoffe 8, 2000 |
| wag93 | Wagner, W. | Wärmeübertragung
Vogel Verlag, 1993 |
| wei99 | Weigelt, M. | Die an der Leistungsgrenze der TPE's zur Verfügung
stehenden Alternativen
Fachtagung „Thermoplastische Elastomere“ Würzburg,
1999 |
| wu82 | Wu, S. | Polymer Interface and Adhesion
Dekker, 1982 |
| yon91 | Yongxiang, F.; Zueteh,
M. | Crosslinking of Wire and Cable Insulation using electron
accelerators
in: Radiation Processing of Polymers; Singh,A.;
Silverman, J. Hanser Verlag, 1991 |
| zha91 | Zhang, W.; Wang, H.;
Sun, J. | Radiation-Induced Crosslinking of Poly(methyl
methacrylate)-Poly(ethylene oxid) Blend
J. Macromol.Sci.-Phys., 1991 |
| zyb97 | Zyball, A. | Strahlenvernetzung von TPE-Bauteilen verbessert deren
Produkteigenschaften
GAK 9, 1997 |

7. Anhang

Anhang A: Materialkombinationsmatrix

		Desmopan 588	Elastollan C 80 A 10000	Elastollan LP9175	Elastollan LP9232	Hytrel 4556	Santoprene 201-80	Thermolast TC6 MGA	Thermolast HTC 8475/32	Vestamid E40
		TPE-U1	TPE-U2	TPE-U3	TPE-U4	TPE-E	TPE-V	TPE-S1	TPE-S2	TPE-A
Lupolen 1800H	PE-LD	k					k	k		k
Hostalen GA7260	PE-HD-2									k
Lupolen 5261Z	PE-HD								+	
Hostalen 1080S	PP						+	+		
Vestolen P7000	PP-2									k
Terluran 997 VE	ABS	+	+			+	k			k
Luran 378 P	SAN		+							
Makrolon 2800	PC	+								
Polystyrol 495F	PS	k								
Vestodur X9410	PBT	+				+		+		k
Ultradur B4500	PBT-2		+					k		
Ultramid A3K	PA66	+	+	+	+	k	k		+	k
Ultramid B3	PA6		k							k

k : kein Verbund möglich

+ : Verbundhaftung vorhanden

Anhang B: Versuchsplan zur Bestimmung der Auswirkungen von Stoffwertungenauigkeiten

	Wärmeleitfähigkeit λ [$\frac{\text{W}}{\text{m K}}$]	Wärmekapazität c_p [$\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$]	Dichte ρ [$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$]
Zentralpunkt	0,275	2,6	980
P1	0,206	2,34	931
P2	0,344	2,34	931
P3	0,206	2,86	931
P4	0,344	2,86	931
P5	0,206	2,34	1029
P6	0,344	2,34	1029
P7	0,206	2,86	1029
P8	0,344	2,86	1029

Anhang C: Zusammenhang von Zugfestigkeit und Prozesskennwerte

Vers.-Nr.	Material-kombination	Differenz [°C] $T_{\text{max}} - T_{\text{FG}}$	Pausenzeit [s]	Integral_1876	Zugfestigkeit [MPa]
1	ABS / TPE-U1	36,8	27	3389	4,4
2	ABS / TPE-U1	22,2	27	2978	4,2
3	ABS / TPE-U1	11,9	27	2652	3,2
4	PA66 / TPE-U1	-56,6	18	3477	1,6
5	PA66 / TPE-U1	-74,9	21	2865	1,4
6	PA66 / TPE-U1	-64,1	18	3345	2,2
7	PA66 / TPE-U1	-67,8	18	3279	2,3
8	PA66 / TPE-U2	-53,8	18	3450	2,1
9	PA66 / TPE-U2	-71,6	21	2846	1,9
10	PA66 / TPE-U2	-59,6	16	3359	1,5
11	PA66 / TPE-U2	-73,5	21	3110	1,7

Anhang D: Materialdaten zu den verwendeten TPE

Kurz- bezeichnung	Handelsname	empfohlene Massetemperatur [°C]
TPE-U1	Desmopan 588	210 - 230
TPE-U2	Elastollan C 80 A 10000	190 – 205
TPE-U3	Elastollan LP9175 (Versuchsprodukt)	220 – 230
TPE-U4	Elastollan LP9232 (Versuchsprodukt)	220 – 230
TPE-E	Hytrel 4556	230
TPE-V	Santoprene 201-80	200 – 230
TPE-S1	Thermolast TC6 MGA	max. 270
TPE-S2	Thermolast HTC 8475/32	max. 280
TPE-A	Vestamid E40	170 - 210

Anhang E: Veränderung der Shore-A-Härte einiger TPE durch die Bestrahlung nach DIN 53505 (in Klammern Shore-D-Härte)

	unbestrahlt	66 kGy	99 kGy	165 kGy	198 kGy
TPE-U1	85 (31)	84	85 (31)	85	84 (31)
TPE-U1 mit 2%TAIC	83	83	83	83	83
TPE-U1 mit 5%TAIC	83	83	82	83	83
TPE-U2	85 (33)	84	85 (33)	85	85 (33)
TPE-U2 mit 2%TAIC	84	84	84	84	84
TPE-U2 mit 5%TAIC	84	84	84	84	84
TPE-V	89 (25)	88	89 (25)	88	88 (25)
TPE-V mit 2%TAIC	89	89	89	89	89
TPE-V mit 5%TAIC	88	89	88	90	89
TPE-A	95 (38)	95	95 (40)	95	95 (40)
TPE-A mit 2%TAIC	95	95	95	95	95

Fazit: Die Härte verändert sich nicht mit der Bestrahlung.

Anhang F: Kalorimetrie (DSC)

Das Messprinzip beruht auf der Tatsache, dass sich nach einer Bestrahlung der amorphe Anteil in der Probe erhöht. Die im amorphen Anteil des Kunststoffes erzeugten Vernetzungsbrücken durch die Bestrahlung sind Störstellen, die eine Kristallisation in diesem Bereich verhindern /aif90/. Somit entsteht eine Verschiebung der Kristallitschmelztemperatur und Schmelzenthalpie zu niedrigeren Werten /aif90, bol86, set95/.

Die Versuchsreihen an den bestrahlten TPE zeigten jedoch keine reproduzierbaren oder auswertbaren Messergebnisse, so dass eine Überprüfung des Vernetzungsgrades nach dieser Methode nicht möglich war.

Anhang G: Infrarotspektroskopie (ATR-IR)

Zum Nachweis einer Vernetzungsreaktion durch das ATR-IR wird das Vernetzungshilfsmittel TAIC, das in einem LLD-PE gebunden ist, analysiert. Dazu wurden kleine Plättchen direkt aus dem Masterbatch gepresst und bestrahlt. Es konnten reproduzierbare Spektren erzeugt werden. Ein Zusammenhang von Bestrahlungsdosis und Spektrum konnte jedoch nicht ermittelt werden.

Anhang H: Bruchdehnung und –spannung bestrahlter TPE

Dosis [kGy]	0	66	100	166	200	231	0	66	100	166	200	231
	Bruchdehnung [%]			Streuung [%]								
TPE-U1	0% TAIC	814,5	862,4	856,4	836,1	864,1	66,6		69,8	38,9	39,8	50,6
	2% TAIC	943,3	920,6	893,4	861,1		6,9	20,6	21,8	19,0	31,3	
	5% TAIC	923,0	911,4	816,9	734,1		11,0	33,0	10,3	65,6	54,9	
TPE-U2	0% TAIC	828,2	848,7	846,3	807,8	855,2	28,5		35,5	34,2	26,0	24,2
	2% TAIC	875,1	850,7	820,0	798,0		14,5	19,7	15,5	21,9	28,0	
	5% TAIC	740,4	820,0	749,5	767,2		59,0	19,1	6,3	42,3	20,0	
TPE-V	0% TAIC	297,1	166,7	151,9	129,6	99,8	18,2		14,3	15,2	4,9	13,8
	2% TAIC	323,3	210,9	165,8	132,9		24,8	23,8	46,0	9,1	12,4	
	5% TAIC	321,6	210,8	154,0	132,6		36,3	8,6	21,0	11,3	9,8	
TPE-A	0% TAIC	531,7	551,5	484,0	451,2	418,1	24,2		22,7	22,2	19,3	20,0
	2% TAIC	707,4	555,6	479,3	265,9		25,8	27,5	25,5	15,9	34,1	

Dosis [kGy]	0	66	100	166	200	231	0	66	100	166	200	231
	Bruchspannung [MPa]			Streuung [MPa]								
TPE-U1	0% TAIC	39,6	35,2	32,9	30,5	30,3	1,9		1,0	0,9	1,0	1,4
	2% TAIC	34,7	28,7	26,6	27,6		1,0	0,5	1,0	0,7	0,8	
	5% TAIC	34,0	27,7	25,2	21,4		0,8	1,2	0,4	2,4	1,8	
TPE-U2	0% TAIC	50,8	49,3	43,1	39,3	40,8	2,4		3,9	2,6	1,3	2,6
	2% TAIC	47,7	40,7	41,0	41,7		0,5	1,1	0,9	1,9	2,3	
	5% TAIC	26,9	29,9	32,1	37,7		3,0	0,5	1,3	3,1	2,4	
TPE-V	0% TAIC	10,1	6,9	6,8	6,1	5,6	0,2		0,3	0,1	0,1	0,1
	2% TAIC	10,2	7,5	6,5	6,0		0,4	0,6	0,9	0,2	0,0	
	5% TAIC	9,4	7,4	6,5	6,6		0,5	0,1	0,2	0,1	0,2	
TPE-A	0% TAIC	21,9	24,6	23,8	23,3	22,4	0,8		0,4	1,1	1,0	1,0
	2% TAIC	26,0	26,8	23,4	19,1		0,8	1,6	2,0	1,4	2,7	

Lebenslauf

20. Juni 1967	geboren in Arnsberg-Neheim-Hüsten
1973 - 1976	Grundschule , Hattingen und Neheim-Hüsten
1976 - 1978	Realschule Neheim
1978 - 1986	Franz-Stock-Gymnasium, Neheim-Hüsten Abschluss: Abitur
10/86 - 10/87	Grundwehrdienst
10/87 – 04/95	Maschinenbaustudium an der Rheinisch-Westfälischen Hochschule (RWTH) Aachen Vertiefungsrichtung Kunststofftechnik Abschluss: Diplom
08/96 - 09/01	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Kunststoff-Institut (DKI), Technische Universität Darmstadt